

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Inclusão de Materiais Naturais em Matrizes  
Poliméricas com Desempenho Estético e Funcional  
para Interior Automóvel***

**Tese de Mestrado**

de

**Ana Teresa Abreu Carneiro**

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

**TMG Automotive - Tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria  
automóvel, S.A**



Orientador na FEUP: **Professor Doutor Adélio Mendes**

Orientador na TMG Automotive: **Engenheiro Luís Filipe Silva**



**Departamento de Engenharia Química**

**fevereiro de 2016**



## **Agradecimentos**

À Engenheira Elizabete Pinho, Diretora do Departamento de Investigação e Desenvolvimento da Empresa TMG Automotive pela oportunidade de realizar o estágio curricular nesta Empresa.

Um particular e sincero agradecimento ao meu orientador da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Doutor Adélio Mendes, por todos os conselhos, tempo despendido e conhecimentos transmitidos ao longo da dissertação.

Ao meu orientador na TMG Automotive, Engenheiro Luís Filipe Silva, pelo tempo despendido e conhecimento transmitido ao longo do estágio.

À Professora Margarida Bastos pela ajuda e tempo disponibilizado.

À Diana Paiva, Cecília Mateus e à Doutora Isabel Antunes um especial agradecimento pela ajuda prestada e conhecimentos transmitidos.

Ao José Luís Lamego, Glória, Doutor César Águia, Sara, Engenheira Fátima, Engenheiro Valério, Engenheiro João Mota, Liliana, Marisa, Engenheira Alexandrina, Engenheira Irene, Engenheiro Luís Meireles, Sr. Jorge, Ana Maria, Ana Costa, Maria José, Ana Sofia, Sr. Albino, Sónia, Anabela, Diana, Tiago e aos restantes funcionários da TMG Automotive agradeço toda a ajuda prestada, disponibilidade e conhecimento transmitido durante a dissertação. À Joana Ventura, um especial agradecimento pela amizade e boa disposição. Agradeço também à Ana Sofia Ribeiro, Ana Isabel e Ana Costa pelo companheirismo ao longo do estágio.

Ao Diogo Campelos, Ana Castro, Margarida Borges, Ana Sousa, Ana Coutinho, Diogo Cunha, Luís Martins, Adriana Araújo e a todos os meus amigos, agradeço a amizade e a motivação.

Ao meu irmão, Vítor Carneiro, pela importância na minha vida. Aos meus pais, Alberta Abreu e Vítor Carneiro, e à minha afilhada, Margarida Carneiro.

## Resumo

A crescente preocupação ambiental determinou o estudo e o desenvolvimento dos compósitos poliméricos reforçados com materiais naturais pela indústria em geral. No caso particular do setor automóvel, as crescentes pressões ambientais ditaram a redução das emissões de dióxido de carbono pelos veículos automóveis. A utilização de compósitos reforçados com materiais naturais reduz o peso e consequentemente as emissões de CO<sub>2</sub> dos mesmos. A presente dissertação estuda a inclusão de cortiça e de fibras de *kenaf* nos revestimentos de base polimérica produzidos pela TMG Automotive, seguindo a tendência ecológica do setor.

A cortiça e o *kenaf* são susceptíveis de foto-degradação que origina a respectiva descoloração. Desta forma foram estudadas diferentes estratégias de proteção da cortiça: revestimento com laca contendo HALS e UVA, introdução de uma pré-camada de Hitox® e a pigmentação da cortiça. Verificou-se que a incorporação de granulado de cortiça pigmentado em polímero TPO (matriz 2XZEE) resulta num filme compósito estável à luz e que o uso de cortiça pré-descolorada minimiza a variação de cor.

Foram produzidos filmes compósitos incorporando 1 % e 20 % em massa de granulado de cortiça na matriz polimérica de TPO (matriz 2XZEE). A inclusão de uma quantidade inferior ou igual a 3 % em massa de cortiça no polímero não prejudica o comportamento mecânico do mesmo. Os filmes apresentaram interesse estético e funcional e são processáveis durante o processo de moldagem. A principal limitação encontrada nos filmes compósitos foi o cheiro incomodativo. No entanto, conclui-se que a extrusão a temperaturas inferiores a 160 °C é solução para o problema.

Relativamente à adição de fibras de *kenaf* nos revestimentos da TMG, a principal dificuldade é a fraca dispersão das mesmas na matriz polimérica. Neste sentido, procedeu-se ao estudo de diferentes tratamentos de modificação química com o objetivo de aumentar a dispersão e a adesão da mesma no polímero. Verificou-se que todos os tratamentos aplicados reduziram a absorção de água pelas fibras nos filmes de TPO. O tratamento 1, por sua vez, melhorou o comportamento mecânico do compósito com 1 % em massa, embora não tenha melhorado a dispersão da fibra no polímero. Os tratamentos 2 e 3 melhoraram a dispersão da fibra, tendo sido possível aumentar a adição da mesma para 3 % em massa na matriz polimérica. Os filmes compósitos resistiram ao estiramento durante a moldagem, sem romperem. Por último, foi explorada a pigmentação das fibras de *kenaf* e conclui-se que a pigmentação das mesmas melhora a resistência térmica e a solidez à luz dos filmes compósitos poliméricos.

**Palavras-chave (Tema):** Compósitos, TPO, cortiça, *kenaf*, extrusão, pigmentação, tratamentos químicos.

---

## **Abstract**

The growing environmental concern determined the study and development of reinforcing materials in polymer composites for the general industry. In the particular case of the automotive industry, the environmental pressures determined the reducing carbon dioxide emissions from vehicles. The application of reinforcement material in composites reduces weight and therefore CO<sub>2</sub> emissions from the vehicles. This dissertation studies cork and kenaf fibers inclusion in the polymer based coatings produced by TMG Automotive following the environmental industry trend.

Cork and kenaf are susceptible to photodegradation which causes the respective discoloration. For that reason, different protection strategies have been studied: coating containing HALS and UVA, pre-layer containing Hitox<sup>®</sup> and cork pigmentation. It has been found that the incorporation of pigmented granulated cork in TPO polymer (matrix 2XZEE) results in a light-stable composite film and the use of pre-discolored cork minimize color variation.

Composite films were produced incorporating a mass fraction of 1 % to 20 % of granulated cork in TPO (matrix 2XZEE). The inclusion of a mass fraction of cork not higher than 3 % in the polymer do not affect the mechanical behavior of the composite. The films had aesthetic and functional interest and are thermoformable. The major limitation found in the composite films was an annoying smell. However, one concludes that extrusion at temperatures below 160 °C is a solution to the problem.

Concerning the addition of kenaf fibers in the TMG coatings, the main difficulty is the poor dispersion in the polymer matrix. In this sense, were studied different treatments of chemical modification in order to increase the dispersion and the adhesion to the polymer. It was found that all treatments reduced the water absorption by the fibers in the TPO film. The Treatment 1 improved the mechanical behavior of the composite with a mass fraction of 1 %, although not improving the dispersion of the fiber in the polymer. Treatments 2 and 3 have improved fiber dispersion and it was possible to increase the addition of the fibers up to the mass fraction of 3 % in the polymer matrix. The composite films withstood the stretch during molding without tearing. Finally, the pigmentation of the kenaf fiber was explored and it was concluded that the pigmentation improves both thermal and light resistance of the composite films.

**Keywords (Theme):** Composites, TPO, cork, kenaf, extrusion, pigmentation and chemical treatments.

---

## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

*Assinar e datar*

# Índice

1	Introdução .....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Apresentação da Empresa .....	3
1.3	Contributos do Trabalho .....	4
1.4	Organização da Tese .....	4
2	Estado da Arte .....	5
2.1	Material compósito reforçado com materiais de origem natural .....	5
2.1.1	Aplicação de compósitos reforçados com materiais naturais no setor automóvel .....	6
2.1.2	Matrizes poliméricas .....	7
2.1.3	Cortiça .....	7
2.1.4	Fibras naturais .....	10
2.2	Fotoestabilização de materiais orgânicos .....	13
2.2.1	Mecanismo de foto-oxidação de materiais naturais .....	13
2.2.2	UVA - Absorvedor de radiação ultravioleta .....	14
2.2.3	HALS - Aminas com desempenho estérico .....	15
2.2.4	Pigmentação .....	15
3	Materiais e Métodos .....	16
3.1	Inclusão de cortiça nos materiais TMG Automotive .....	16
3.1.1	TPO - Extrusão .....	16
3.1.2	PVC - Recobrimento .....	17
3.1.3	Proteção da cortiça do efeito da radiação UV .....	17
3.2	Inclusão de fibras naturais nos materiais TMG .....	19
3.2.1	Inclusão de fibra de <i>kenaf</i> em TPO .....	19
3.3	Ensaio realizados .....	21
3.3.1	Massa volúmica .....	21
3.3.2	Ensaio de tração .....	21
3.3.3	Resistência ao rasgado .....	21
3.3.4	Moldagem por vácuo .....	22
3.3.5	Cheiro .....	22
3.3.6	Envelhecimento ao calor .....	22
3.3.7	Solidez à luz .....	22
3.3.8	Espectrofotometria .....	23
3.3.9	Microscopia ótica .....	24

3.3.10	SEM (microscopia electrónica de varrimento).....	24
3.3.11	FT-IR ( <i>Fourier Transformed - Infra Red</i> ).....	25
3.3.12	Determinação da capacidade de absorção de água destilada.....	25
4	Resultados e discussão.....	26
4.1	Proteção da cortiça do efeito da radiação UV.....	26
4.2	Inclusão de cortiça em TPO - Extrusão .....	32
4.3	Inclusão de fibras de <i>kenaf</i> em TPO - Extrusão.....	39
5	Conclusões.....	45
5.1	Outros trabalhos realizados .....	46
5.2	Limitações e trabalho futuro.....	46
5.3	Apreciação final.....	47
	Referências .....	48
	Anexos 1 Proteção da cortiça da foto-oxidação.....	51
	Anexos 2 Inclusão de cortiça nos revestimentos TMG .....	55
	Anexos 3 Inclusão de <i>kenaf</i> nos revestimentos TMG.....	61
	Anexos 4 Análise FT-IR .....	65



# Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 - Evolução da produção de veículos automóveis na União Europeia, na última década.</i>	1
<i>Figura 1.2 - Emissão de CO<sub>2</sub> dos veículos automóveis na Europa, e metas definidas pelo Parlamento Europeu.</i>	2
<i>Figura 2.1 - Representação esquemática de um material compósito.</i>	5
<i>Figura 2.2 - Representação da estrutura macromolecular de um termoplástico, à esquerda, e de um termoendurecível, à direita.</i>	7
<i>Figura 2.3 - Fotografias obtidas por microscopia eletrónica de varredurada direção não radial, da estrutura 3D e da direção radial da cortiça.</i>	8
<i>Figura 2.4 - Variação da massa adimensional da cortiça em função da temperatura, para duas velocidades de aquecimento: 100 °C·h<sup>-1</sup> (---) e 300 °C·h<sup>-1</sup> (—).</i>	9
<i>Figura 2.5 - Classificação das principais fibras naturais.</i>	10
<i>Figura 2.6 - Mecanismo de oxidação induzido por radiação UV e por calor.</i>	14
<i>Figura 2.7 - Estrutura dos UVA 2-hidroxifenil-benzofenona (BP), 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol (BTZ) e 2-hidroxyfenil-s-triazina (HPT).</i>	14
<i>Figura 2.8 - Mecanismo de ação do UVA 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol (BTZ).</i>	15
<i>Figura 2.9 - Mecanismo de ação do HALS - Ciclo de Denisov.</i>	15
<i>Figura 3.1 - Processo de extrusão para a produção de filmes de TPO com Cortiça 1.</i>	17
<i>Figura 3.2 - Processo de produção da camada compacta do artigo Pelgon.</i>	17
<i>Figura 3.3 - Esquema dos diferentes direitos de laca (Versão A) do artigo Cork Coumpound.</i>	18
<i>Figura 3.4 - Processo de rotogravura para aplicação de revestimento.</i>	18
<i>Figura 3.5 - Resultado do ensaio de solidez à luz do artigo Pelgon com 1 % em massa de Cortiça 1 pintada, à esquerda, e não pintada, à direita.</i>	19
<i>Figura 3.6 - Processo para a produção de filmes de TPO com kenaf.</i>	20
<i>Figura 3.7 - Descrição do Tratamento 1 aplicado nas fibras de kenaf.</i>	20
<i>Figura 3.8 - Descrição do Tratamento 2 aplicado nas fibras de kenaf.</i>	20
<i>Figura 3. 9 - Descrição do Tratamento 2 aplicado nas fibras de kenaf .</i>	21
<i>Figura 3.10 - Sistema tridimensional CIELab.</i>	23
<i>Figura 4.1 - Folha de cortiça revestida em três tonalidades diferentes: “natural”, cinza e preto, após a retificação de cor requerida pela BMW.</i>	27
<i>Figura 4.2 - Evolução da alteração da cor das amostras desenvolvidas no projeto Cork Compound, durante ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02).</i>	28
<i>Figura 4.3 - Processo de pigmentação dos grânulos de Cortiça 1 e processo de produção do filme da camada compacta.</i>	30
<i>Figura 4.4 - Filmes compósitos da matriz 2XZEE com 3 % em massa de Cortiça 1. (S: Cortiça 1 sem secagem; C: Cortiça 1 com secagem).</i>	32
<i>Figura 4.5 - Fotografias obtidas por microscopia óptica dos filmes poliméricos de TPO com 3 % em massa de Cortiça 1 sem secagem (S) e com secagem (C). (Ampliação 1,5×).</i>	32
<i>Figura 4.6 - Massa volúmica dos filmes de matriz 2XZEE com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1, em comparação com a matriz 2XZEE sem cortiça.</i>	34

Figura 4.7 - Tensão de rotura dos filmes de matriz 2XZEE com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1, no sentido teia e trama. ....	34
Figura 4.8 - Alongamento à rotura dos filmes de matriz 2XZEE com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1, no sentido teia e trama. ....	35
Figura 4.9 - Resistência ao rasgado dos filmes de matriz 2XZEE com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1, no sentido teia e trama. ....	35
Figura 4.10 - Moldagem por vácuo do filme de TPO com 3 % em massa de Cortiça 1. ....	36
Figura 4.11 - Imagens das fibras naturais após aplicação dos diferentes tratamentos, obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (Ampliação: 2 100 ×). ....	39
Figura 4.12 - Tensão de rotura dos filmes de matriz 2XZEE com kenaf após diferentes tratamentos, no sentido teia e trama. ....	41
Figura 4.13 - Alongamento à rotura dos filmes da receita 2XZEE com kenaf, após tratamentos, no sentido teia e trama. ....	41
Figura 4.14 - Resistência ao rasgado dos filmes da receita 2XZEE com kenaf, após tratamentos, no sentido teia e trama. ....	41
Figura 4.15 - Moldagem por vácuo do filme F_3wt%_T2, à esquerda e F_3wt%_T3, à direita. ....	42
Figura 4.16 - Capacidade de absorção de água dos filmes de TPO com kenaf após os diferentes tratamentos. ....	43
Figura A1.1 - Estrutura do HALS N-alquilo. ....	51
Figura A1.2 - Espectro de absorção na região UV do BTZ. ....	51
Figura A1.3 - Processo de pigmentação da Cortiça 1. ....	51
Figura A1.4 - Fotografia obtida por microscopia óptica do filme de PVC com 3 % em massa de Cortiça 1 (Ampliação 2 ×). ....	54
Figura A2.1 - Análise termogravimétrica da Cortiça 1. ....	55
Figura A2.2 - Filme obtido por extrusão da matriz 2XZEE com 1 % em massa de Cortiça 1. ....	55
Figura A2.3 - Filme obtido por extrusão da matriz 2XZEE com 3 % em massa de Cortiça 1. ....	56
Figura A2.4 - Filme obtido por extrusão da matriz 2XZEE com 6 % em massa de Cortiça 1. ....	56
Figura A2.5 - Filme obtido por extrusão da matriz 2XZEE com 10 % em massa de Cortiça 1. ....	57
Figura A2.6 - Filme obtido por extrusão da matriz 2XZEE com 20 % em massa de Cortiça 1. ....	57
Figura A2.7 - Mistura (saturada) da matriz 2XZEE com 20 % em massa de Cortiça 1. ....	58
Figura A2.8 - Moldagem por vácuo dos filmes de TPO com 1 % , 6 % , 10 % e 20 % em massa de Cortiça 1. ....	58
Figura A2.9 - Filme de matriz 2XZEE com 3 % em massa de cortiça pigmentada. ....	60
Figura A2.10 - Filme pigmentado de 2XZEE com 3 % em massa de cortiça pigmentada. ....	60
Figura A3.1 - Moldagem por vácuo do filme da matriz 2XAKJ com 6 % em massa de kenaf. ....	61
Figura A3.2 - Fibras após os diferentes tratamentos, em comparação com as fibras sem tratamento. ....	61
Figura A3.3 - Mistura da matriz 2XZEE com 3 % em massa de fibra de kenaf após os diferentes tratamentos. ....	62
Figura A3.4 - Filme rasgado durante a extrusão do filme de matriz 2XZEE com 3 % em massa de kenaf, após Tratamento 1. ....	62
Figura A3.5 - Filme compósito de matriz 2XZEE com 3 % em massa de kenaf, após o Tratamento 2. ....	63

<i>Figura A3.6 - Filme compósito de matriz 2XZEE com 3 % em massa de kenaf, após o Tratamento 3.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura A3.7 - Filme compósito de matriz 2XZEE com 1 % em massa de kenaf pigmentado.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura A3.8 - Filme compósito de matriz 2XZEE pigmentado com 1 % em massa de kenaf pigmentado. ....</i>	<i>64</i>
<i>Figura A4. 1- Estrutura dos principais componentes químicos da fibra de kenaf. ....</i>	<i>65</i>
<i>Figura A4.2 - Espectros de transmitância das fibras sem Tratamento e Tratamento 1.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura A4.3 - Espectro de transmitância das fibras sem Tratamento. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura A4.4 - Espectro de transmitância das fibras após o Tratamento 1. ....</i>	<i>69</i>
<i>Figura A4.5 - Espectro de transmitância das fibras após o Tratamento 2. ....</i>	<i>71</i>
<i>Figura A4.6 - Espectro de transmitância das fibras após o Tratamento 3. ....</i>	<i>72</i>

## Índice de Tabelas

<i>Tabela 2.1 - Aplicação de materiais naturais no revestimento de elementos do interior automóvel. ....</i>	<i>6</i>
<i>Tabela 2.2 - Composição química de cortiça virgem e cortiça amadia determinada em 10 árvores, em Portugal (entre parênteses o desvio padrão). ....</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 2.3 - Propriedades da cortiça. ....</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 2.4 - Composição química das principais fibras lignocelulósicas. ....</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 2.5 - Propriedades físicas e mecânicas das principais fibras lignocelulósicas. ....</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 3.1 - Massa volúmica e distribuição granulométrica da Cortiça 1. ....</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 3.2 - Classificação do cheiro pelo método TMG 183. ....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 3.3 - Relação entre <math>\Delta E^*</math> e o grau de alteração da cor na escala de cinzentos - Norma NP EN ISO 105-A05. ....</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 4.1 - Resultados do ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02, BMW) das amostras de cortiça revestidas com laca (Versão A - 4 direitos de laca com TINUVIN; Versão B - 4 direitos de laca com TINUVIN e pré-camada de HITOX®). ....</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 4.2 - Estudo da quantidade de pigmento no empastado de cortiça. ....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 4.3 - Resultados do ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02) dos filmes poliméricos de PVC com 3 % em massa de cortiça pigmentada, com diferentes quantidades de pigmento no empastado. ....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 4.4 - Propriedades mecânicas e massa volúmica dos filmes poliméricos C e S. ....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 4.5 - Ensaio de cheiro (TMG 183) dos filmes de matriz LLDPE com 3 % em massa de Cortiça 1 e do filme de 2XZEE com 3 % em massa de Cortiça 1 (1- Sem cheiro; 2-Cheiro não incomodativo; 3- Cheiro forte, mas não incomodativo; 4- Cheiro incomodativo; 5- Cheiro fortemente incomodativo; 6- Cheiro insuportável). ....</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 4.6 - Ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02, condições da Mercedes) dos filmes de matriz 2XZEE com 3 % em massa de Cortiça 1 pigmentada. ....</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 4.7 - Ensaio de envelhecimento térmico (TMG 147, 240 horas a 100 °C) dos filmes de matriz 2XZEE com 3 % em massa de Cortiça 1 pigmentada. ....</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 4.8 - Ensaio de envelhecimento térmico (TMG 147) aos Filmes com incorporação em massa de 1 % de kenaf natural e kenaf pigmentado. ....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 4.10 - Resultados do ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02) aos filmes de TPO com 1 % em massa de kenaf natural e kenaf pigmentado. ....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela A1.1 - Estudo da interação da cortiça com os diferentes componentes da pasta de PVC 2PLDB. (A - Cortiça 1; B - Cortiça 1 pigmentada). ....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela A1.2 - Estudo da influência da velocidade de agitação na mistura da Cortiça 1 com a pasta 2PLDB. ....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela A2.1 - Resultados do ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02 nas condições da Mercedes) dos Filmes de TPO com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1. ....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela A2.2 - Ensaio de envelhecimento térmico (TMG 147, 240 horas a 100 °C) dos Filmes de TPO com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1. ....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela A4.1 - Principais bandas do espectro de transmitância das fibras de kenaf. ....</i>	<i>66</i>

<i>Tabela A4.2 - Variação da intensidade de sinal entre os espectros das fibras sem tratamento e após o Tratamento 1. ....</i>	<i>70</i>
--	-----------

## Notação e Glossário

$m$	Massa num determinante instante	kg
$m_0$	Massa no instante inicial	kg
$T$	Temperatura	°C
$\rho$	Massa volúmica	kg·m <sup>-3</sup>
$l$	Comprimento	m
$M$	Massa por unidade de superfície	kg·m <sup>-2</sup>
$e$	Espessura	m
$V$	Volume	L
$A$	Área	m <sup>2</sup>
$L^*$	Coordenada de cor: luminosidade	
$a^*$	Coordenada de cor	
$b^*$	Coordenada de cor	
$\Delta E^*$	Variação total da cor	
$t$	Tempo	h

### Lista de Siglas

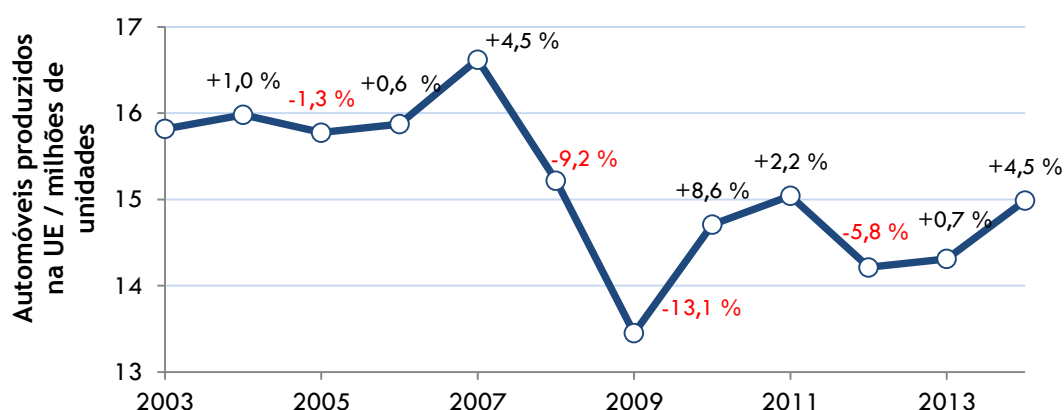
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
BP	2-hidroxifenil-benzofenona
BSE	<i>Backscattering electrons</i>
BTZ	2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
CIELab	<i>International Commission on Illumination (L*, a*, b*)</i>
EU	União Europeia
FT-IR	<i>Fourier Transformed - Infra Red</i>
HALS	<i>Hindered Amine Light Stabilizers</i>
HPT	2-hidroxifenil-s-triazina
I&D	Investigação e Desenvolvimento
IV	Infravermelho
LLDPE	<i>Low linear density polyethylene</i> (Polietileno linear de baixa densidade)
MEK	<i>Methyl ethyl ketone</i> (Butanona)
PIB	Produto Interno Bruto
OEM	<i>Original Equipment Manufacturers</i>
PP	Polipropileno
PUR	Poliuretano
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i> (Policloreto de vinilo)
SE	<i>Secondary electrons</i>
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves
TPE	Elastómero termoplástico
PS	Poliestireno
TPO	Elastómero termoplástico olefínico
TPV	Elastómero termoplástico vulcanizado
UPTEC	Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto
UV	Ultravioleta
UVA	Absorvedor UV

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A União Europeia é o segundo maior produtor de veículos automóveis, com 15 milhões produzidos em 2014, ficando apenas atrás da China, que fabricou cerca de 17 milhões [1]. A indústria automóvel é por isso, particularmente relevante para a prosperidade da Europa. Tem uma importância acrescida enquanto empregadora de mão-de-obra qualificada e contribui significativamente para o PIB e para as receitas fiscais da UE. A indústria automóvel representa 12 milhões de postos de trabalho, empregando cerca de 6 % da comunidade europeia. Em 2014, gerou 396 milhões de euros em contribuições fiscais e representa cerca de 6 % do PIB da UE [2]. O setor automóvel é o principal investidor privado em Investigação e Desenvolvimento, I&D, investindo aproximadamente 42 milhões de euros e registando 6 000 patentes, anualmente[2].

Nos últimos anos, embora se tenha registado um aumento na produção de veículos automóveis na UE, a indústria automóvel ainda se encontra em recuperação, mantendo-se abaixo do que se verificava no início do século XXI, tal como se pode analisar na Figura 1.1.



*Figura 1.1 - Evolução da produção de veículos automóveis na União Europeia, na última década (adaptado de [3]).*

A quebra no mercado automóvel, durante a última década, deveu-se à crise internacional e aos mercados emergentes, como a China, Índia, México e Brasil, que têm vindo a ganhar destaque em termos de produção e consumo [4].

Portugal acompanha a tendência verificada na União Europeia. Em 2014, registou-se a venda de 172 milhares de veículos automóveis, que traduz um crescimento de 36 % face ao ano de 2013 [5]. O setor automóvel é um dos mais importantes para a economia portuguesa, uma vez que as receitas fiscais geradas pela venda e circulação automóvel ascendem os 6 mil milhões de euros, e representa cerca de 4 % do PIB nacional [4].

Embora se verifique uma tendência evolutiva favorável do setor automóvel é imperativa a aposta na Investigação e Desenvolvimento, I&D, e na Inovação com vista a enfrentar as dificuldades ainda existentes e tornar o mercado europeu mais competitivo. Uma vez que o setor é condicionado por pressões ambientais, uma parte significativa de I&D é direcionada para alcançar as metas de emissões de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, definidas pelas entidades reguladoras [4]. Em 2009, o Parlamento Europeu aplicou o Regulamento 443/2009 que determinou a redução da emissão de CO<sub>2</sub> até 130 g·km<sup>-1</sup> nos automóveis novos vendidos na União Europeia até ao ano de 2015 e até 95 g·km<sup>-1</sup> até ao ano de 2020 [6], como é possível constatar na Figura 1.2.

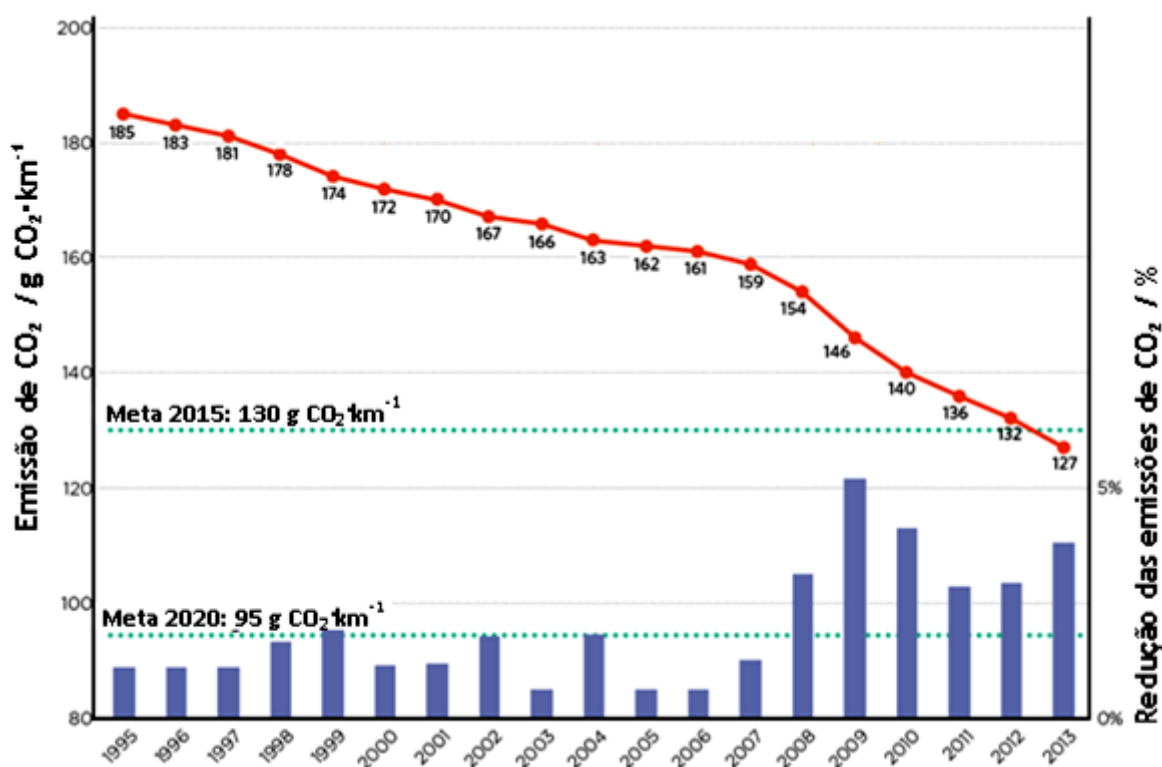


Figura 1.2 - Emissão de CO<sub>2</sub> dos veículos automóveis na Europa, e metas definidas pelo Parlamento Europeu (adaptado de [7]).

Pela análise da Figura 1.2 verifica-se que em 2013 as emissões de CO<sub>2</sub> foram de 127 g·km<sup>-1</sup>, tendo-se nesse ano, cumprido o objetivo previsto para 2015. Embora se verifique uma redução significativa das emissões de CO<sub>2</sub> ao longo dos anos, os veículos automóveis são ainda responsáveis por 12 % das emissões de CO<sub>2</sub> na UE [6]. Para alcançar a meta definida para o ano de 2020, é fundamental desenvolver novos produtos que visam a diminuição do consumo de combustível dos automóveis.

A introdução de materiais “leves” no interior automóvel diminui o peso do veículo, o consumo de combustível e consequentemente as emissões de CO<sub>2</sub> [8]. A cortiça e as fibras naturais apresentam densidades inferiores às dos materiais normalmente utilizados no interior



automóvel, pelo que surgiu o interesse da sua inclusão nas folhas termoplásticas. As fibras naturais apresentam, ainda, outras propriedades vantajosas, tais como resistência mecânica, baixo custo, baixa abrasão e biodegradabilidade [8].

A TMG Automotive é o segundo maior fabricante europeu de materiais flexíveis para o revestimento do interior automóvel e procura constantemente o desenvolvimento de produtos com conteúdo inovador, elevada qualidade e que respeitem o meio ambiente. A presente dissertação de mestrado tem como objetivo incluir materiais de origem natural nos produtos TMG Automotive visando duas vertentes principais, a estética e a funcional. Relativamente à vertente estética, pretende-se que o material de origem natural seja visível na superfície do interior automóvel e quanto à vertente funcional, é necessário que apresente características equivalentes às dos materiais atuais. É ainda objetivo solucionar os problemas derivados da sua inclusão, tais como: a descoloração da cortiça devido à exposição à luz solar ou a fraca dispersão das fibras naturais na matriz polimérica. Por último, pretende-se a exploração de novas vertentes de incorporação dos materiais naturais, bem como a sua funcionalização.

## **1.2 Apresentação da Empresa**

A TMG Automotive é uma Empresa que se destina à produção de tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel, representando uma das áreas estratégicas de negócio da Têxtil Manuel Gonçalves S.A.

A Empresa Têxtil Manuel Gonçalves S.A. foi fundada em 1937, sob a designação de Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale de Manuel Gonçalves e transformada, em 1965, em Sociedade Anónima. No ano de 2006, o Grupo TMG sofreu um processo de reestruturação, sendo reorganizado em várias áreas independentes de negócio, designadas por TMG Yarns, TMG Fabrics, TMG Decor, TMG Finishing, TMG Fasttrack e TMG Automotive.

A TMG Automotive é, muitas vezes, nomeada diretamente por empresas como BMW, Mercedes-Benz e Volvo, apesar de ser considerada Tier 2 na escala de valor na indústria automóvel. Os principais materiais desenvolvidos pela Empresa são diferentes soluções de folhas à base de policloreto de vinilo (PVC), poliuretano (PUR) e termoplásticos elastómeros (TPE). Atualmente, a Empresa é certificada em Gestão da Qualidade (NP EN ISO 9001:2008), Gestão do Ambiente (NP EN ISO 14001:2004), Investigação, Desenvolvimento e Inovação (NP 4457:2007), e Qualidade Específica da Indústria Automóvel (ISO TS 16949:2002).

## 1.3 Contributos do Trabalho

A presente dissertação explorou uma nova vertente de incorporação de cortiça nos revestimentos poliméricos da TMG Automotive, através do processo de extrusão. Foram estudados diferentes foto-estabilizantes no problema da foto-oxidação da cortiça. Foi proposta a pré-oxidação da cortiça como possível solução do problema. O processo de pigmentação dos grânulos de cortiça desenvolvido na empresa foi otimizado e posteriormente foi estudado o mesmo processo na pigmentação do *kenaf*. Foram estudados diferentes tratamentos de modificação de superfície das fibras de *kenaf*, e aumentada a sua incorporação em massa num filme polimérico de TPO.

Durante o estágio, foram produzidas amostras com diferentes conceitos de inclusão de cortiça, de *kenaf* e de madeira para apresentação a clientes, nomeadamente a BMW e Yanfeng. Foi ainda estudada a incorporação de *masterbatch* de madeira nos revestimentos poliméricos da Empresa.

## 1.4 Organização da Tese

A presente dissertação de mestrado encontra-se estruturada em 5 capítulos:

- Introdução - Neste primeiro capítulo é feito o enquadramento e a apresentação do trabalho desenvolvido, assim como a apresentação da Empresa TMG Automotive e os contributos do trabalho dados à mesma.
- Estado de Arte - No segundo capítulo é feita a revisão bibliográfica dos materiais de origem natural usados no trabalho. São também descritos os problemas da sua incorporação em matrizes poliméricas, bem como possíveis soluções para a resolução dos mesmos.
- Materiais e métodos - Nesta secção são descritos os materiais utilizados e os métodos empregues no desenvolvimento do trabalho experimental.
- Resultados e discussão - São apresentados os principais resultados obtidos durante a realização da dissertação e feita a sua discussão.
- Conclusões - O capítulo final inclui as principais conclusões retiradas do desenvolvimento da dissertação, bem como perspectivas para o trabalho futuro.

## 2 Estado da Arte

### 2.1 Material compósito reforçado com materiais de origem natural

O material compósito consiste num material multifásico, em que as fases são quimicamente distintas e separadas por uma interface. Maioritariamente, os materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases: a matriz e o elemento de reforço. Na Figura 2.1 encontra-se a representação esquemática de um material compósito.

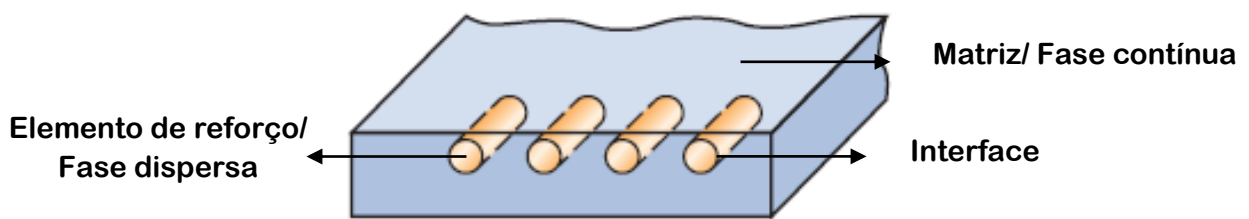


Figura 2.1- Representação esquemática de um material compósito (adaptado de[9]).

O elemento de reforço, ou fase dispersa, pode ser particulado ou fibroso. As partículas apresentam igual geometria em todas as direções, enquanto as fibras apresentam uma elevada razão entre o comprimento e o diâmetro. As fibras podem estar orientadas paralelamente à direção longitudinal ou podem ser distribuídas aleatoriamente, conferindo a propriedade isotrópica ao material[9].

A matriz, ou a fase contínua, envolve a fase dispersa, protegendo-a contra danos superficiais, como a abrasão mecânica ou agressões químicas do ambiente. A matriz atua como o meio através do qual uma tensão aplicada externamente é transmitida e repartida pela fase dispersa. Para que ocorra um reforço eficaz, as partículas/fibras devem estar distribuídas homogeneamente por toda a matriz [9].

A quantidade de partículas/fibras é um aspeto importante no comportamento mecânico do material. As suas propriedades mecânicas melhoram com o aumento da fração mássica da fase de reforço, até uma dada quantidade máxima. Atingido este valor, a matriz perde a capacidade de envolver todas as fibras de forma eficaz, levando assim a um decréscimo das propriedades mecânicas finais do material compósito[9].

Tipicamente as propriedades mecânicas da fase dispersa são superiores às do polímero que elas reforçam, permitindo melhorar as propriedades mecânicas da matriz polimérica. Para que o reforço da matriz polimérica seja eficaz, é fundamental que as diferentes fases do compósito sejam compatíveis, e que formem uma forte adesão entre si.

### 2.1.1 Aplicação de compósitos reforçados com materiais naturais no setor automóvel

A indústria automóvel é a principal precursora do desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais, sendo a Europa líder de mercado [10]. Segundo a Lucitel, líder em consultoria de gestão e pesquisa de mercado, é previsto um crescimento anual de 11 % do mercado de compósitos de fibras naturais, entre 2014 e 2019, no setor automóvel[10].

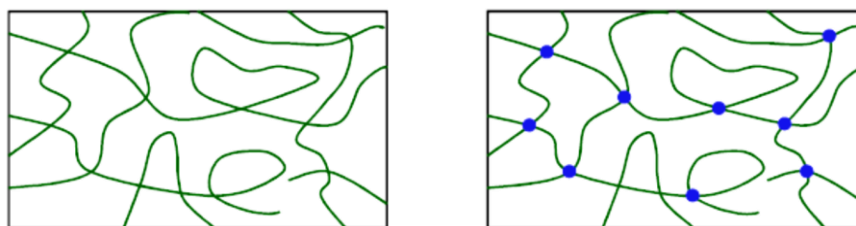
Os compósitos reforçados com fibras naturais são utilizados em vários componentes automóveis, tais como painéis de portas e instrumentos, compartimentos de armazenamento e encostos de bancos. A aplicação da cortiça no interior automóvel ainda é escassa, no entanto, tem vindo a ser explorada. Na Tabela 2.1apresentam-sediferentes aplicações de fibras naturais e de cortiça em veículos automóveis.

*Tabela 2.1 - Aplicação de materiais naturais no revestimento de elementos do interior automóvel (adaptado de[8],[11], [12]e[13]).*

Fabricante e modelo automóvel	Aplicação de materiais naturais
Mercedes-Benz F700	  <p>Aplicação de cortiça no revestimento do travão de mão, painéis de portas, painel de instrumentos, teto, entre outros.</p>
BMW i3	    <p>Aplicação de fibra de <i>kenaf</i> nos painéis das portas e no painel de instrumentos; Aplicação de madeira de eucalipto no painel de instrumentos.</p>
Lotus Eco Elise	  <p>Aplicação de fibra de cânhamo nos painéis de corpo exteriores; Revestimento em fibra de lã dos painéis de portas e assentos; Tecido do tapete em fibra de sisal.</p>

### 2.1.2 Matrizes poliméricas

Tal como referido anteriormente, a matriz é a fase que envolve a fase de reforço, protegendo-a do meio envolvente. Existe uma grande variedade de matrizes poliméricas utilizadas no fabrico de materiais compósitos de origem natural, que são divididas em dois grupos, considerando o seu comportamento e estrutura: matrizes termoplásticas e matrizes termoendurecíveis- Figura 2.2.



*Figura 2.2 - Representação da estrutura macromolecular de um termoplástico, à esquerda, e de um termoendurecível, à direita [14].*

Os polímeros termoplásticos são constituídos por macromoléculas lineares e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fracas. Suportam vários ciclos térmicos sem que ocorra perda das suas propriedades [15]. Os polímeros termoplásticos mais utilizados são o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), o policloreto de vinilo (PVC), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS) [16]. Os principais métodos utilizados para a produção de compósitos termoplásticos são: a extrusão, a moldagem por compressão e a moldagem por injeção [16].

Os termoendurecíveis, quando processados, assumem a sua forma definitiva, não podendo voltar a ser submetidos a um aquecimento sem que ocorra a deterioração das suas propriedades. São formados por estruturas poliméricas muito ramificadas e a coesão intermolecular é garantida por ligações químicas fortes [15].

### 2.1.3 Cortiça

A cortiça é um material natural, obtida pelo descortiçamento da camada mais externa do sobreiro (*Quercus suber* L.) [17]. O primeiro descortiçamento ocorre após os 25 anos de idade da árvore e, ao longo da sua vida, pode ser descortiçado entre 15 a 18 vezes, em intervalos de nove anos. Do primeiro descortiçamento é obtida a cortiça virgem e do segundo é obtida a cortiça secundeira. Ambas apresentam estrutura irregular e extrema dureza, condicionando a sua utilização apenas em aglomerados de cortiça, aplicados em pavimentos e em isolamentos. Somente a cortiça amadia, proveniente da terceira e das extrações seguintes, apresenta qualidade para aplicação noutros materiais, tal como em rolhas [18].

A estrutura da cortiça é alveolar e análoga a um «favo de mel», na qual as células estão arrançadas sem que haja espaços intercelulares. As paredes celulares são finas e rígidas, com a forma de um prisma hexagonal. O interior celular é gasoso e corresponde a cerca de 60 % da constituição do material [17]. Na Figura 2.3 são apresentadas fotografias obtidas por microscopia eletrónica de varredura da cortiça.

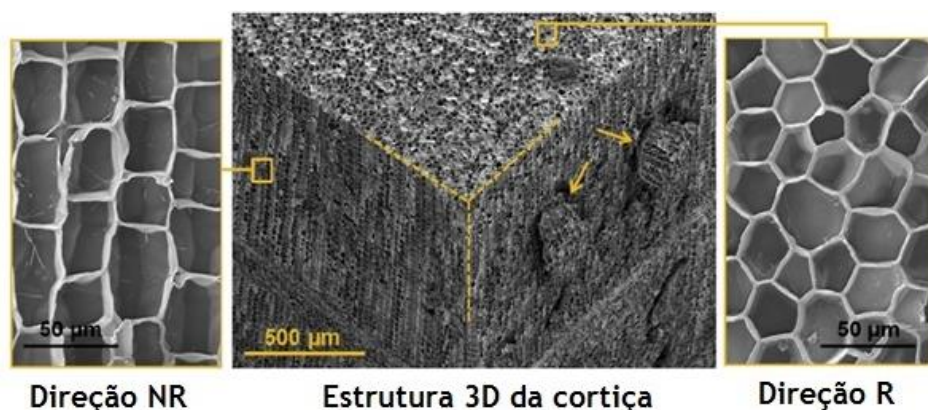


Figura 2.3 - Fotografias obtidas por microscopia eletrónica de varrimento direção não radial, da estrutura 3D e da direção radial da cortiça (adaptado de [19]).

A composição química da cortiça depende de diversos fatores tais como: origem geográfica, genética, condições climáticas e do solo, dimensões e idade da árvore [20]. Na Tabela 2.2 é sumariada a composição química (% em massa) da cortiça virgem e da cortiça amadia, determinada num total de 10 árvores, em Portugal.

Tabela 2.2 - Composição química de cortiça virgem e cortiça amadia determinada em 10 árvores, em Portugal (entre parênteses o desvio padrão) [20].

Componente	Cortiça Virgem	Cortiça Amadia
Suberina (% em massa)	35,2 (3,1)	39,4 (1,7)
Lenhina (% em massa)	22,4 (1,1)	23,0 (0,8)
Polissacarídeos (% em massa)	21,3 (2,4)	19,9 (2,6)
Extratáveis (% em massa)	16,9 (2,5)	23,0 (0,8)

A suberina é o principal constituinte quer da cortiça virgem, quer da cortiça amadia. A suberina é uma macromolécula de carácter alifático, constituída por uma longa cadeia de ácidos gordos, cuja função consiste em minimizar as perdas de água, controlar as transferências gasosas e impedir a passagem de moléculas ou microrganismos de elevado tamanho na cortiça [20]. O segundo principal componente é a lenhina, um polímero de natureza aromática, associado à celulose e que confere rigidez às paredes celulares [20]. A remoção de um destes constituintes destrói irreversivelmente a estrutura celular das paredes da cortiça.

Os polissacarídeos presentes na cortiça são a celulose e hemicelulose e conferem rigidez celular. No grupo dos extrativos incluem-se as ceras, os taninos, as pectinas e outros compostos fenólicos que não se encontram quimicamente ligados à restante estrutura, podendo facilmente ser extraídos com solventes [20].

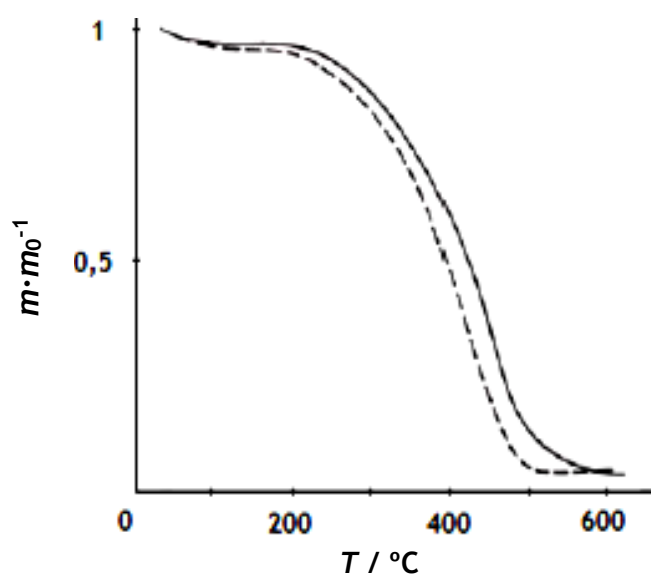
Como resultado da composição química e da estrutura morfológica, a cortiça apresenta diversas propriedades importantes na sua utilização, enumeradas na Tabela 2.3.

*Tabela 2.3 - Propriedades da cortiça (adaptado de [17]e [20]).*

Propriedades da cortiça
Baixa massa volúmica
Capacidade de isolamento térmico, acústico e elétrico
Retardância à chama
Elasticidade, compressibilidade, resistência ao atrito e amortecimento

Enumeradas as vantagens da cortiça, é também importante referir características que se assumem como potenciais problemas da sua incorporação em polímeros, como por exemplo a elevada capacidade de absorção de água. A cortiça absorve a humidade presente no meio envolvente, aumenta de volume e ocorre a diminuição das suas propriedades mecânicas [17].

A cortiça degrada termicamente, originando o escurecimento do material e a redução das propriedades mecânicas [21]. Na Figura 2.4 é apresentada a evolução da perda de massa da cortiça em função da temperatura e da taxa de aquecimento.



*Figura 2.4 - Variação da massa adimensional da cortiça em função da temperatura, para duas velocidades de aquecimento: 100 °C·h<sup>-1</sup> (---) e 300 °C·h<sup>-1</sup> (—) (adaptado de [20]).*



Quando aquecida a temperaturas inferiores a 200 °C, regista-se uma perda média de 6 % em massa, associada à redução do teor de água e de voláteis da cortiça [21]. A partir desta temperatura, inicia-se a degradação da hemicelulose, o componente químico menos resistente ao calor. O componente mais estável é a suberina, cuja degradação ocorre à temperatura de 300 °C [20]. Com o aquecimento, as paredes celulares, inicialmente onduladas, expandem-se e tornam-se lisas devido à pressão interna provocada pelos gases resultantes da degradação dos constituintes químicos. O aumento de volume, acompanhado pela perda de massa, determina a diminuição da densidade do material [21]. Aproximadamente a 450 °C ocorre a completa carbonização da cortiça [21].

A foto-degradação representa a principal limitação na aplicação da cortiça no automóvel, uma vez que os materiais estão sujeitos a uma duração prolongada de radiação UV. A lenhina é o principal constituinte químico responsável pela foto-degradação, dado o elevado número de cromóforos na sua estrutura, tais como ligações duplas, grupos carbonilo e grupos hidroxilo. Estes absorvem a radiação UV incidente e causam descoloração (amarelecimento) do material [22]. Devido a sua importância, o fenómeno é descrito em detalhe na secção 2.2.

#### 2.1.4 Fibras naturais

Na Figura 2.5 encontra-se esquematizada a classificação das fibras naturais relativamente à sua origem, bem como a listagem das principais fibras utilizadas no setor automóvel.

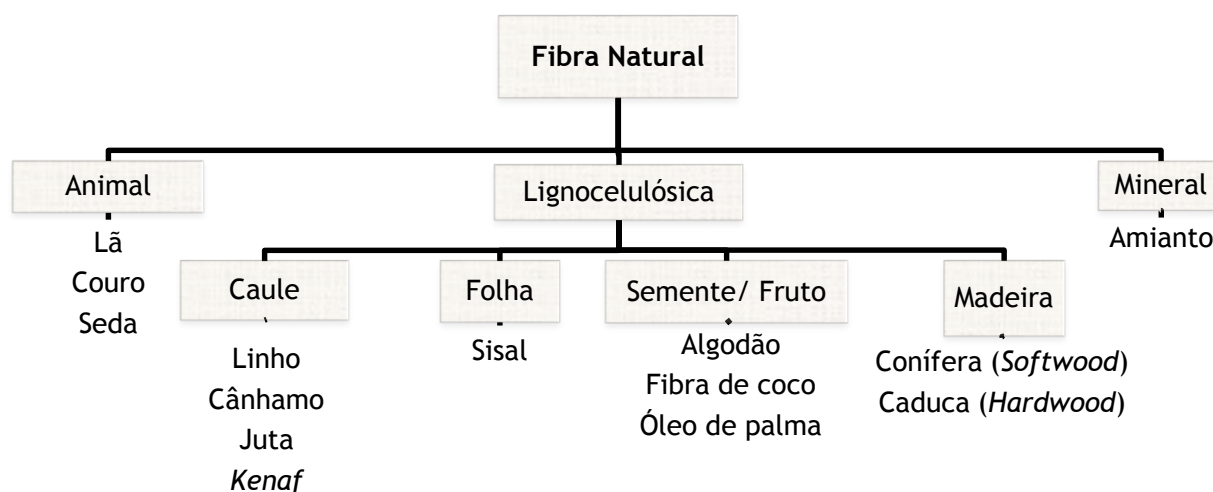


Figura 2.5 - Classificação das principais fibras naturais (adaptado de [12], [23] e [24]).

No que diz respeito à composição química das fibras naturais, as de origem lignocelulósica são constituídas maioritariamente por celulose, hemicelulose e lenhina, enquanto as de origem animal são constituídas essencialmente por proteínas [24]. A composição química das fibras de origem lignocelulósica varia conforme a espécie, idade, condições climáticas e mineralização do solo, e é apresentada na Tabela 2.4.



Tabela 2.4 - Composição química das principais fibras lignocelulósicas (adaptado de [8], [12] e [24]).

Fibra	Celulose (% em massa)	Hemicelulose (% em massa)	Lenhina (% em massa)	Pectina (% em massa)	Ceras (% em massa)
Juta	51,0-78,0	12,0-13,0	10,0-15,0	0,2-4,4	0,5
Cânhamo	67,0-78,0	16,0-22,4	3,5-5,7	0,8	0,7-0,8
<i>Kenaf</i>	45,0-57,0	21,5	8,0-13,0	0,6	0,8
Sisal	60,0-80,0	10,0-14,0	6,0-14,0	0,8-10,0	0,3-2,0
<i>Softwood</i>	43,0-47,0	25,0-35,0	16,0-24,0	-	-
<i>Hardwood</i>	40,0-44,0	25,0-29,0	25,0-31,0	-	-

Pela literatura, foi possível fazer o levantamento das propriedades físicas, bem como das propriedades mecânicas das fibras naturais. Os valores estão organizados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Propriedades físicas e mecânicas das principais fibras lignocelulósicas (adaptado de [8], [12], [23], [24] e [25]).

Fibra	Massa volumica (g·cm <sup>-3</sup> )	Comprimento (mm)	Diâmetro (μm)	Deformação à rotura (%)	Tensão de rotura (MPa)	Módulo de Young (GPa)
Juta	1,30-1,49	1,0-6,0	5,0-25,0	1,2-3,1	187,0-800,0	13,0-26,5
Cânhamo	1,47-1,51	5,0-55,0	10,0-51,0	1,6	690,0	35,0-70,0
<i>Kenaf</i>	0,98-1,45	1,4-11,0	4,0-36,0	1,6	295,0-930,0	22,0-60,0
Sisal	1,20-1,40	0,8-8,0	7,0-47,0	1,9-7,0	468,0-855,0	9,4-22,0
<i>Hardwood</i>	0,30-0,88	3,3	16,0	-	51,0-120,7	5,2-15,6
<i>Softwood</i>	0,30-1,50	1,0	30,0	4,4	45,5 - 1000,0	3,6-40,0

A escolha da fibra natural mais adequada para reforço de compósitos é realizada pela avaliação das propriedades mecânicas que apresenta, no entanto, é importante ter em consideração outros fatores relevantes tais como, a disponibilidade no mercado, a compatibilidade com a matriz e o preço. Analisando a Tabela 2.5 verifica-se que a fibra de *kenaf* exibe um conjunto de propriedades adequado para a sua incorporação em matrizes poliméricas nomeadamente, baixa densidade, pequeno diâmetro, elevada tensão de rotura e elevado módulo de Young.

Genericamente, as fibras naturais reforçam eficazmente as matrizes termoplásticas, no entanto, a sua natureza apresenta determinadas limitações. Por exemplo, como consequência das suas propriedades hidrofílicas, apresentam fraca resistência à humidade, sendo a celulose o principal componente responsável pelo fenómeno [26]. A absorção de água compromete a ligação entre a fibra e a matriz e consequentemente, as propriedades mecânicas e a estabilidade dimensional do compósito [8].

A temperatura de processamento de compósitos com fibras naturais é limitada, porque a termo-oxidação das fibras ocorre na ordem dos 150 °C para processos de longa duração e na ordem dos 220 °C em processos curtos [16]. Na presença de radiação UV ocorre o fenómeno da foto-degradação caracterizada pela descoloração da fibra [16]. O mecanismo é descrito, em detalhe, na secção 2.2.

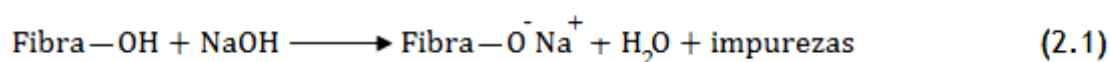
Por último, a principal limitação reside na sua natureza polar e nas características hidrofílicas das fibras naturais, visto que a maioria dos termoplásticos possui características apolares e hidrofóbicas [23]. Como resultado, a adesão fibra/matriz é comprometida e as propriedades mecânicas do material são afetadas.

#### **2.1.4.1 Modificação da superfície de fibras naturais**

Para aumentar a dispersão e adesão entre a fibra e a matriz polimérica são aplicados tratamentos de modificação da superfície das fibras naturais. Os tratamentos melhoram a dispersão e a adesão da fibra na matriz, bem como reduzem a sua capacidade de absorção de água, melhorando assim, as propriedades mecânicas do compósito [23]. Os tratamentos mais comuns são a alcalinização, a acetilação e o tratamento com isocianatos, silanos, permanganato de potássio e anidrido maleico [23].

##### **Alcalinização**

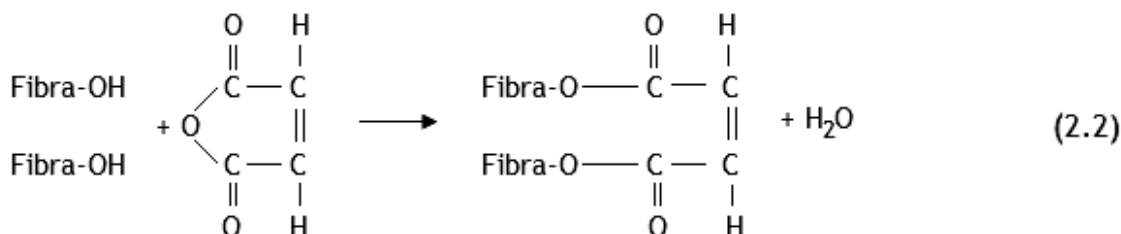
A alcalinização, ou mercerização, é o tratamento mais utilizado na modificação de fibras naturais devido à sua elevada eficácia e baixo custo. A fibra é imersa numa solução alcalina, com a finalidade de solubilizar e remover impurezas, bem como vestígios de lenhina, hemicelulose e ceras da superfície. Com o tratamento, a rugosidade da fibra aumenta, melhorando assim, a sua adesão à matriz [24]. A solução alcalina reage com o grupo hidroxilo da fibra, ionizando a sua superfície - Equação 2.1.



A eficácia do tratamento é determinada por diferentes fatores tais como a concentração da solução alcalina, o tempo do tratamento e a temperatura. Caso as condições do tratamento sejam superiores às condições ótimas ocorre a deteiorização das fibras [24].

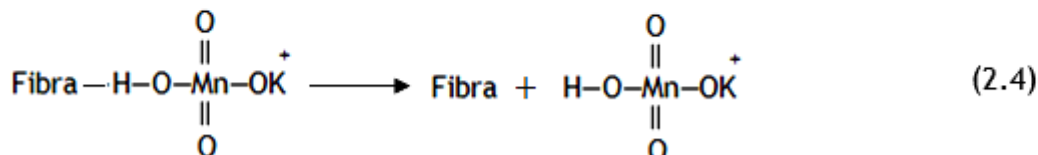
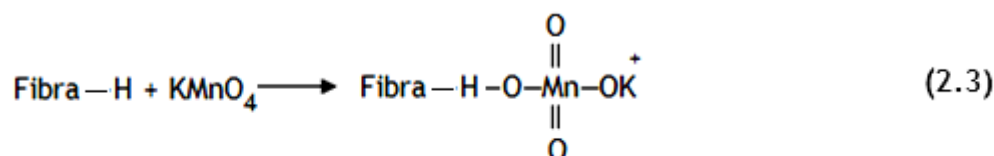
### Tratamento com anidrido maleico

O anidrido maleico é quimicamente ligado à superfície da fibra, reduzindo a sua hidrofilicidade e criando uma ponte de ligação entre a fibra e a matriz polimérica [27]. A sua reação com o grupo hidroxilo das fibras naturais é apresentada na Equação 2.2.



### Tratamento com permanganato de potássio

O permanganato de potássio é um oxidante bastante forte e a elevada reatividade dos iões  $\text{Mn}^{3+}$  é responsável por iniciar o *grafting* entre a fibra natural e a matriz polimérica [28]. A reação do permanganato de potássio com as fibras naturais é apresentada de seguida.



Joseph *et al.* estudaram o efeito da concentração de uma solução de permanganato de potássio em acetona nas propriedades mecânicas de um compósito de LLDPE reforçado 30 % em massa de fibras naturais, e concluíram que a concentração ótima é de 0,055 % [29].

## 2.2 Fotoestabilização de materiais orgânicos

### 2.2.1 Mecanismo de foto-oxidação de materiais naturais

O mecanismo de oxidação dos materiais envolve as três etapas processuais: iniciação, propagação e terminação. O mecanismo é induzido quer por ação da luz (Passo 1), quer por ação térmica (Passo 2) e denomina-se de foto-oxidação e de termo-oxidação, respetivamente e é apresentado na Figura 2.6.

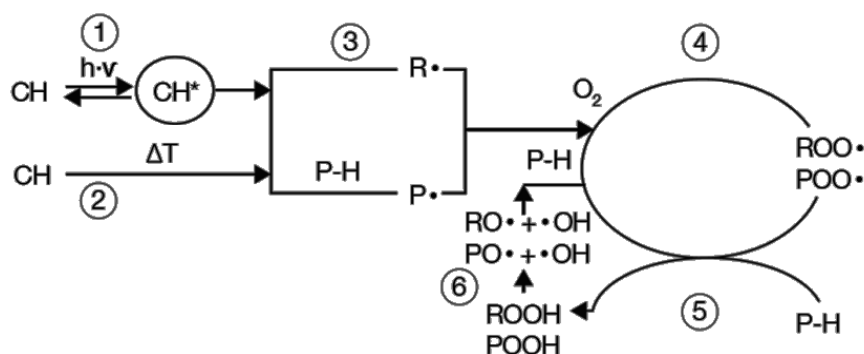


Figura 2.6 - Mecanismo de oxidação induzido por radiação UV e por calor (extraído de [30]).

Predominantemente, o mecanismo é desencadeado pela ação da luz (fotólise) e ocorre quando um cromóforo, CH, absorve radiação UV. O cromóforo é elevado a um estado excitado, CH\*, e por quebra de ligações forma um radical livre, R· (Passo 3). Os radicais livres reagem com moléculas de oxigénio, O<sub>2</sub>, e formam radicais peróxido, ROO·, (Passo 4) que por sua vez, atacam a cadeia polimérica e removem átomos de hidrogénio, formando hidroperóxidos instáveis, ROOH (passo 5). A energia da ligação O-O dos hidroperóxidos é bastante baixa e é quebrada à temperatura ambiente dando origem a mais radicais livres (Passo 6), sendo o processo autocatalítico [30]. A foto-oxidação ocorre em condições ambiente, na presença de luz e de oxigénio, e resulta na descoloração dos estratos orgânicos. No sentido de proteger os materiais orgânicos da foto-oxidação, são aplicados aditivos fotoestabilizantes que são classificados conforme o modo de atuação.

### 2.2.2 UVA - Absorvedor de radiação ultravioleta

Os UVA são filtros de radiação UV e impedem a etapa de fotólise. As principais moléculas utilizadas como UVA são o 2-hidroxifenil-benzofenona (BP), 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol (BTZ) e 2-hidroxifenil-s-triazina (HPT) [30] e são apresentadas na Figura 2.7.

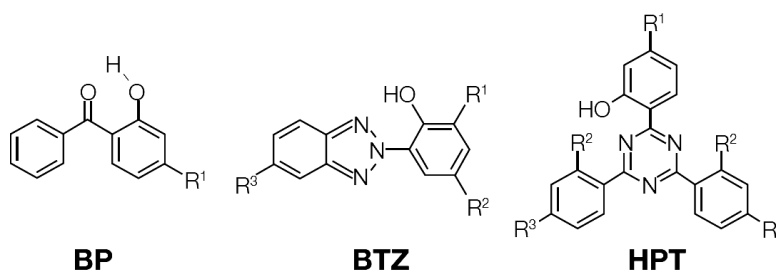


Figura 2.7 -Estrutura dos UVA 2-hidroxifenil-benzofenona (BP), 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol (BTZ) e 2-hidroxyfenil-s-triazina (HPT) (extraído de [30]).

Os UVA absorvem a radiação ultravioleta e libertam-na sob forma de energia térmica. Durante a absorção ocorre o rearranjo eletrónico para um estado excitado. Após libertar a energia, o UVA retoma ao estado inicial, sem danificar a estrutura [30]. O mecanismo de ação do BTZ é apresentado na Figura 2.8.

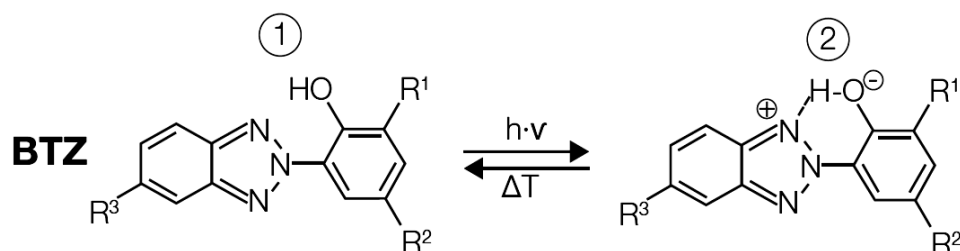


Figura 2.8 - Mecanismo de ação do UVA 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol (BTZ)(extraído de [30]).

### 2.2.3 HALS - Aminas com impedimento estérico

Os fotoestabilizantes HALS são aminas que inibem a foto-oxidação dos polímeros, através da desativação dos radicais livres formados durante a foto-oxidação. O mecanismo de ação, traduzido pelo ciclo de Denisov, é apresentado na Figura 2.9.

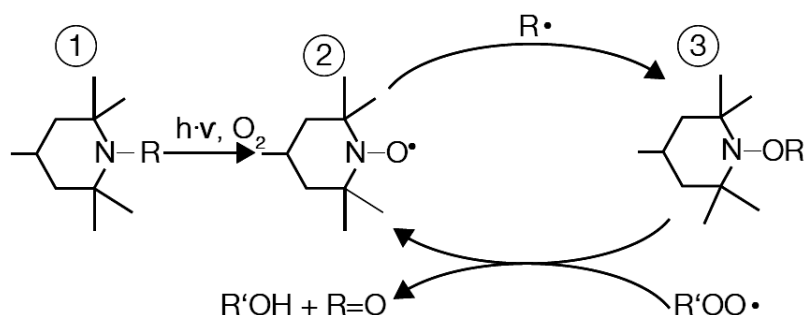


Figura 2.9 -Mecanismo de ação do HALS - Ciclo de Denisov (extraído de [30]).

De acordo com o ciclo de Denisov, o HALS (molécula 1) reage na presença de  $O_2$  e de radiação UV, dando origem a um radical  $NO\cdot$  (molécula 2). O radical  $NO\cdot$  capta o radical livre  $R\cdot$  e origina uma estrutura aminoéster,  $N-OR$  (molécula 3). Por sua vez, a estrutura  $N-OR$  reage com os radicais peróxido,  $ROO\cdot$ , e retoma ao radical  $NO\cdot$  [30]. O mecanismo de estabilização do HALS é, por isso, auto-regenerativo e proporciona uma proteção eficaz dos polímeros por um longo período de tempo [31]. Geralmente a utilização de UVA e HALS é feita em simultâneo uma vez que a aplicação dos estabilizantes promove um sinergismo que contribui para uma proteção UV mais eficaz [31].

### 2.2.4 Pigmentação

Pigmentos inorgânicos, tais como o dióxido de titânio,  $TiO_2$ , o óxido de ferro,  $FeO$ , e o negro de fumo são partículas, que à semelhança dos estabilizantes UVA, atuam como filtro da radiação UV [31]. As partículas inorgânicas absorvem os fotões incidentes, dando origem a moléculas excitadas, que posteriormente retomam ao estado inicial de energia, por libertação de energia calorífica.

### 3 Materiais e Métodos

Na TMG Automotive já se encontravam disponíveis diferentes granulados de cortiça, assim como, três tipos de fibras naturais, nomeadamente *kenaf*, linho e juta, pelo que não foi necessário o contacto com fornecedores.

#### 3.1 Inclusão de cortiça nos materiais TMG Automotive

A inclusão de cortiça nos materiais TMG foi realizada através de dois processos distintos, recobrimento e extrusão. A cortiça utilizada foi o granulado de Cortiça 1, cujas características são apresentadas na Tabela 3.1.

*Tabela 3.1 - Massa volúmica e distribuição granulométrica da Cortiça 1.*

Massa Volúmica (kg·m <sup>-3</sup> )	Distribuição granulométrica	
	Crivos ASTM (mm)	Percentagem máxima de retidos (% em massa)
55-70	0,425	5
	0,18	90
	Fundo	10

##### 3.1.1 TPO - Extrusão

A introdução do granulado de cortiça em matrizes poliméricas através do processo de extrusão não tinha sido até ao momento estudada pela Empresa. Um dos objetivos da dissertação foi a exploração de novas vertentes de incorporação dos materiais naturais nos revestimentos poliméricos, pelo que se investigou a viabilidade do processo. A matriz polimérica de TPO utilizada foi a 2XZEE, constituída 100 % por um copolímero de etileno-buteno. A escolha deste polímero deveu-se à sua aptidão para suportar cargas, e também devido à sua temperatura de fusão (165 °C). Visto que a temperatura de operação não deve ser superior à temperatura de termo-oxidação da cortiça (200 °C), considerou-se que este polímero seria o ideal para iniciar o processo de extrusão. A homogeneização da matriz polimérica e da cortiça foi realizada por agitação manual, em sacos de plástico. Os filmes compósitos poliméricos foram produzidos numa mini-extrusora de mono-fuso. Na Figura 3.1 é esquematizado o processo de produção de um filme polimérico de TPO com Cortiça 1.



Figura 3.1 - Processo de extrusão para a produção de filmes de TPO com Cortiça 1.

### 3.1.2 PVC - Recobrimento

O artigo Pelgon é um material de pele artificial à base de PVC, constituído por 3 camadas: camada compacta de PVC, camada expandida de PVC e camada com espuma de colagem e malha. As camadas são aplicadas em papel que serve de suporte ao processo industrial. Os filmes de PVC compacto foram realizados pelo processo de recobrimento na *Werner Mathis AG*. A estética do material foi desenvolvida atendendo às especificações da BMW, e a pasta de PVC utilizada foi a 2PLDB com tonalidade cinzenta. Na Figura 3.2 é apresentado o processo de recobrimento da camada compacta do artigo Pelgon.

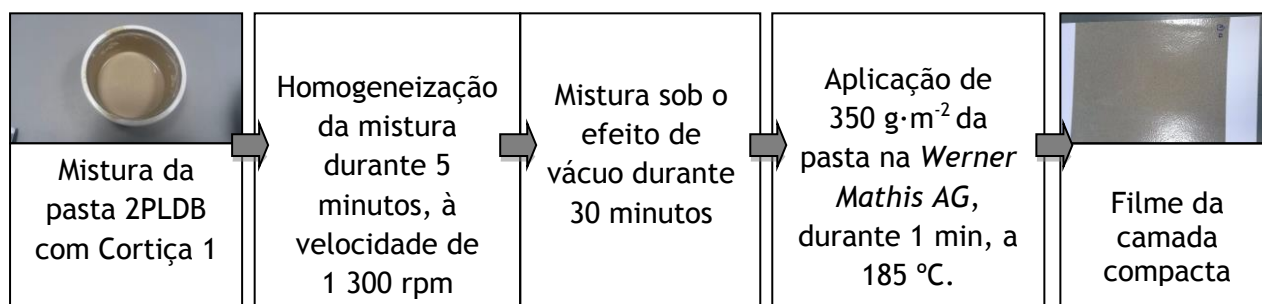


Figura 3.2 - Processo de produção da camada compacta do artigo Pelgon.

### 3.1.3 Proteção da cortiça do efeito da radiação UV

Como já foi descrito no capítulo 2, a cortiça é suscetível de foto-oxidação, o que origina a sua descoloração. Com o objetivo de reduzir este fenómeno, foram exploradas diferentes técnicas de proteção da mesma contra a radiação UV.

#### Aplicação de HALS e Absorvedores UV

O *Cork Compound* foi um projeto desenvolvido pela TMG Automotive em parceria com a BMW, e consistiu no desenvolvimento de uma folha de cortiça revestida com laca em três cores distintas: a cor natural da cortiça, cinzento *carumgrau* e o preto *antracite*. O laminado de cortiça com suporte de malha é fornecido pela empresa Amorim. A principal limitação encontrada no desenvolvimento do artigo foi, como seria de esperar, a suscetibilidade à foto-oxidação.

Dado o problema, incorporou-se 0,8 partes de TINUVIN na laca. O TINUVIN é um fotoestabilizante que combina UVA e HALS, normalmente utilizado pela TMG Automotive. O HALS é uma estrutura N-alquilo e é esquematizado na Figura A1.1 no Anexo 1. O UVA absorve radiação com comprimento de onda na região UV entre 290 e 390 nm, como se pode visualizar na Figura A1.2 no Anexo 1. A laca é aquosa (L5033) e foi escolhida pelo toque que proporciona ao artigo, pela BMW. Foi aplicada em quatro diretos consecutivos com espessura de 5  $\mu\text{m}$  - Figura 3.3.

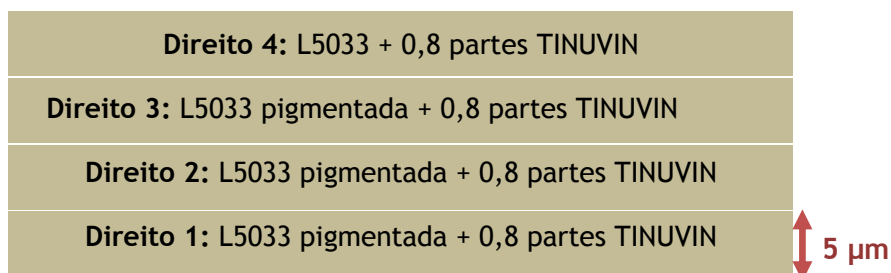


Figura 3.3 - Esquema dos diferentes diretos de laca (Versão A) do artigo Cork Coumpound.

Na Figura 3.4 é apresentado o processo de rotogravura, pelo qual é aplicado o revestimento.

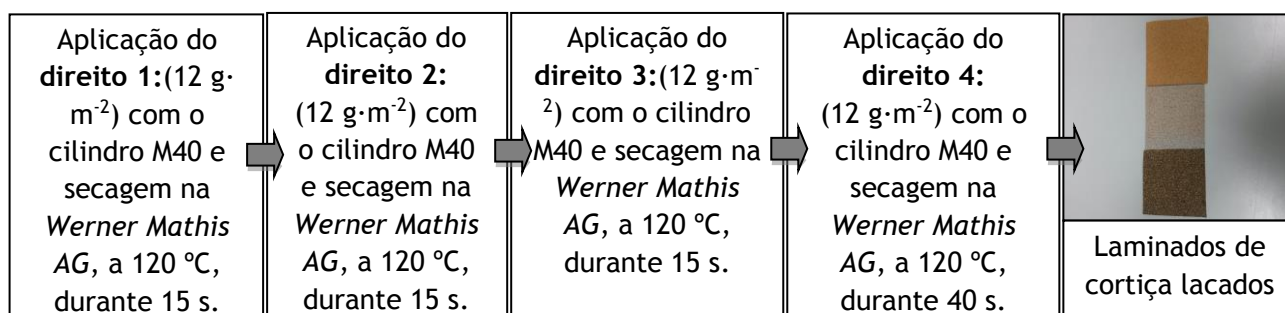


Figura 3.4 - Processo de rotogravura para aplicação de revestimento.

Os pigmentos utilizados nas lacas são constituídos por óxido de ferro, dióxido de ferro e negro de fumo, pelo que conferem proteção ao material, uma vez que são opacos e atuam como filtros UV.

#### Aplicação de pré-camada com HITOX®

Procurou-se intensificar a proteção da cortiça, aplicando uma pré-camada com HITOX®, um pigmento constituído maioritariamente por partículas de dióxido de titânio rutilo com 1,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro, de tonalidade bege. A sua aplicação foi sugerida por um fornecedor dadas as suas propriedades de absorvedor UV. O pigmento (4 partes) foi disperso numa emulsão de óleos naturais, utilizada na proteção da madeira. A pré-camada foi aplicada por rotogravura, com o cilindro M40 e a secagem foi realizada na *Werner Mathis AG*, a 120 °C, durante 15 s. Para melhor interpretação, as amostras sem a pré-camada de HITOX® são denominadas de Versão A e as amostras com a pré-camada de Versão B.



### **Pigmentação da cortiça**

Na dissertação de Hélder Sousa [32] foi desenvolvido um processo de pigmentação da Cortiça 1, descrito na Figura A1.3 no Anexo 1. Na altura, 1 % em massa de cortiça pigmentada foi adicionada à pasta 2PLDB e, após submeter o filme à solidez à luz, conclui-se que o pigmento protege a cortiça da foto-degradação - Figura 3.5.



*Figura 3.5 - Resultado do ensaio de solidez à luz do artigo Pelgon com 1 % em massa de Cortiça 1 pintada, à esquerda, e não pintada, à direita.*

A análise dos filmes de PVC ao microscópio, permitiu observar que a coloração da cortiça reduziu as de bolhas de ar formadas, um dos principais problemas de incorporação da cortiça na pasta, até ao momento. No seguimento do trabalho, procedeu-se à incorporação de 3 % em massa de cortiça na pasta 2PLDB, com o objetivo de aferir a reprodutibilidade dos resultados.

## **3.2 Inclusão de fibras naturais nos materiais TMG**

Sem qualquer tratamento, apenas é possível adicionar 1 % em massa de fibras naturais nos materiais poliméricos produzidos na TMG Automotive. Dado isto, a Empresa procura desenvolver um tratamento de modificação de superfície das fibras para promover a sua dispersão e consequentemente aumentar a sua quantidade mássica na matriz polimérica. Até ao momento desta dissertação, tinha sido estudado pela Empresa o tratamento de acetilação, que possibilitou a adição de 6 % em massa de *kenaf* na matriz polimérica 2XAKJ (constituída por 25 partes de LLDPE e 75 partes de TPV). No entanto, não foi possível obter uma peça moldada do filme polimérico porque este rasgou nas zonas de estiramento - Figura A3.1 no Anexo 3.

### **3.2.1 Inclusão de fibra de *kenaf* em TPO**

Dando continuidade ao trabalho desenvolvido, procedeu-se à adição de fibras de *kenaf* nos revestimentos da TMG, pelo processo de extrusão. Recorreram-se a dois tratamentos distintos de modificação de superfície química das fibras: tratamento com anidrido maleico e tratamento com permanganato de potássio.

A matriz polimérica utilizada foi a 2XZEE devido à sua aptidão para suportar cargas e devido à sua temperatura de fusão ser inferior à temperatura de degradação térmica das fibras. Os filmes compósitos de TPO com *kenaf* foram produzidos na mini-extrusora de mono-fuso, pelo processo descrito na Figura 3.6.

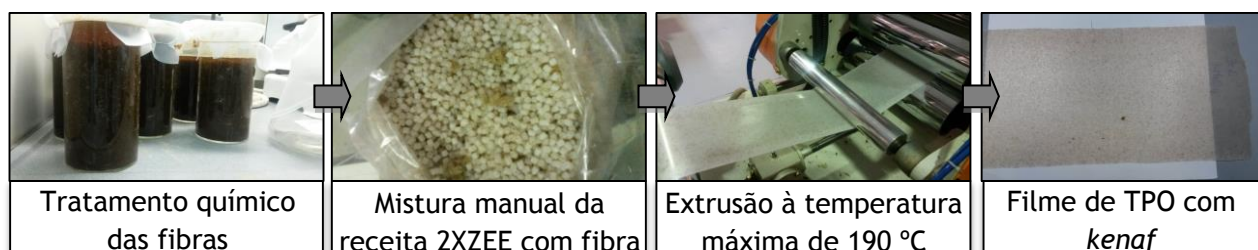


Figura 3.6 - Processo para a produção de filmes de TPO com *kenaf*.

### Pré-tratamento das fibras

As fibras foram pré-tratadas através da alcalinização. O pré-tratamento tem como finalidade remover as impurezas e gorduras da superfície da fibra e aumentar a rugosidade da mesma, promovendo assim a sua adesão à matriz polimérica. Para melhor compreensão, o tratamento será apelidado de Tratamento 1 e é descrito na Figura 3.7.

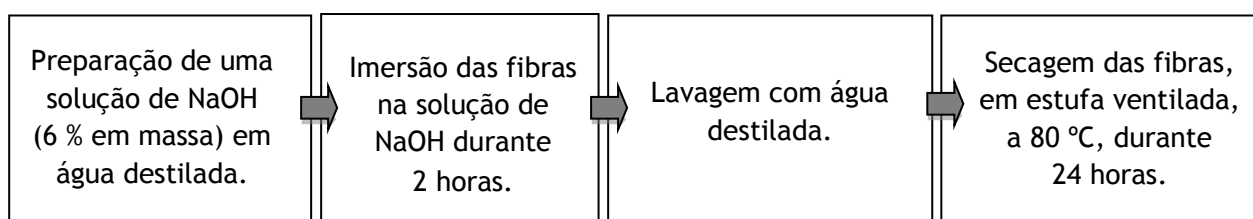


Figura 3.7 - Descrição do Tratamento 1 aplicado nas fibras de *kenaf* (adaptado de [33]).

### Tratamento com anidrido maleico

Finalizado o pré-tratamento, procedeu-se ao tratamento com anidrido maleico, promovendo a reação 2.2. O tratamento, cujo procedimento experimental é apresentado na Figura 3.8, será denominado por Tratamento 2.

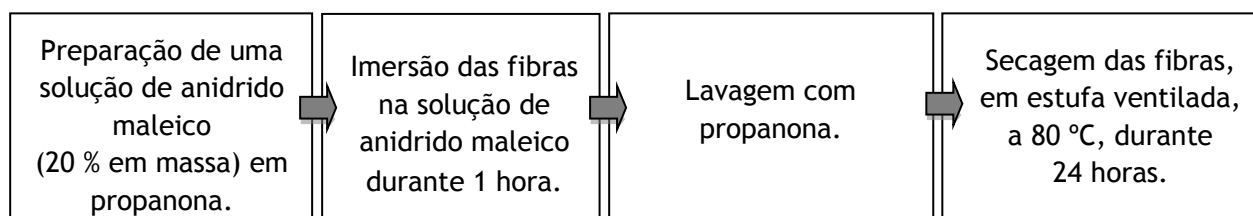


Figura 3.8 - Descrição do Tratamento 2 aplicado nas fibras de *kenaf* (adaptado de [34] e [35]).

### Tratamento com permanganato de potássio

Paralelamente ao Tratamento 2, estudou-se o tratamento com recurso a uma solução de permanganato de potássio, que promove a reação apresentada na Equação 2.3. Será denominado por Tratamento 3 e é descrito na Figura 3.9.

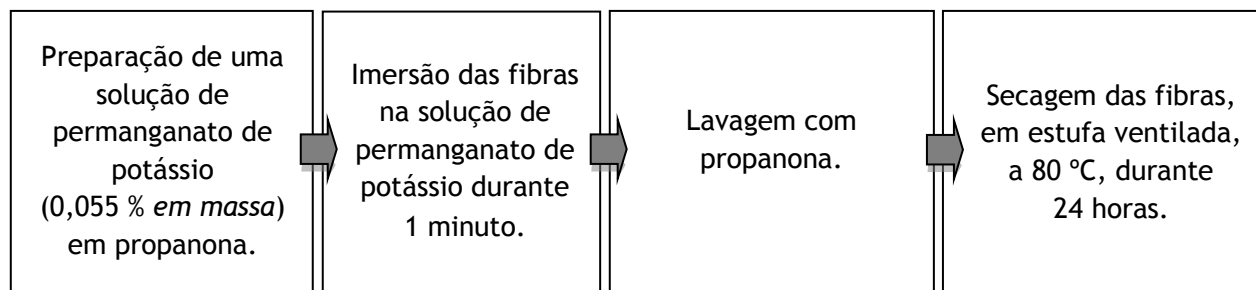


Figura 3. 9 - Descrição do Tratamento 2 aplicado nas fibras de kenaf (adaptado de [34] e [29]).

## 3.3 Ensaios realizados

### 3.3.1 Massa volúmica

A massa volúmica foi determinada nos filmes poliméricos de TPO com cortiça e nos filmes com *kenaf*, segundo o método interno TMG008. Para a realização do ensaio, foram cortadas amostras com área de 1 dm<sup>2</sup> com o cunho F060. Numa balança de precisão determinou-se a massa por unidade de superfície da amostra,  $M$ , e com um medidor de espessuras determinou-se a espessura,  $e$ . A massa volúmica,  $\rho$ , do material foi calculado em g·cm<sup>-3</sup>, pela seguinte equação:

$$\rho = \frac{M}{e} \quad (3.1)$$

### 3.3.2 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado segundo a norma ISO 527-3 no dinamómetro *Instron* 4302, com o auxílio de um extensómetro. Para a realização do ensaio foram cortadas amostras em teia e em trama, com as medidas do provete F066. O ensaio foi realizado nos filmes poliméricos de TPO com cortiça, TPO com *kenaf*. O ensaio indica o valor da tensão de rotura e o valor do alongamento até à rotura.

### 3.3.3 Resistência ao rasgado

O ensaio de resistência ao rasgado foi realizado segundo a norma ISO 34-1 no dinamómetro *Instron* 4302. O ensaio determina a força aplicada no material, por milímetro de espessura, até à rotura. Os provetes utilizados foram cortados com o molde F067. Foi determinada a resistência ao rasgado nos filmes poliméricos de TPO com cortiça e TPO com *kenaf*.

### 3.3.4 Moldagem por vácuo

A moldagem por vácuo foi aplicada em filmes poliméricos de TPO com cortiça e TPO com *kenaf*. Este método de processamento consiste em transformar um filme numa peça de forma definida, através de um molde, com o recurso a calor e a vácuo. O filme foi aquecido a 140 °C durante a moldagem, e posteriormente arrefecimento até temperatura ambiente, para que o filme retenha a forma do molde.

### 3.3.5 Cheiro

Os ensaios de cheiro foram realizados em filmes de LLDPE com cortiça, segundo o método TMG 183. Para cada ensaio preparou-se uma amostra de 50 cm<sup>3</sup>. Para tal, foram cortados vários provetes com o molde F061 de 50 cm<sup>2</sup>, completando uma espessura total de 1 cm. A amostra foi acondicionada num frasco de vidro fechado com a capacidade de 1 L, à temperatura ambiente, durante 24 h. Após o ensaio, foi realizada a classificação do cheiro segundo a Tabela 3.2.

*Tabela 3.2- Classificação do cheiro pelo método TMG 183.*

Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4	Grau 5	Grau 6
Sem cheiro	Cheiro não incomodativo	Cheiro forte mas não incomodativo	Cheiro incomodativo	Cheiro fortemente incomodativo	Cheiro insuportável

### 3.3.6 Envelhecimento ao calor

O método de ensaio realizou-se em amostras dimensões 10 × 10 cm<sup>2</sup>, numa estufa com circulação de ar, segundo o método interno TMG 147. O ensaio foi executado nas amostras de filme polimérico de TPO com cortiça, a 100 °C, durante 240 h.

### 3.3.7 Solidez à luz

O método simula o envelhecimento dos artigos quando expostos à luz solar, permitindo assim, avaliar sua resistência à exposição da radiação UV. O ensaio foi realizado nos filmes de TPO com cortiça, bem como nos filmes de PVC com cortiça e nas folhas de cortiça laminada. Os ensaios foram realizados segundo a norma DIN EN ISO 20 105-A02, nas condições da BMW ou da Mercedes. Nas condições da BMW, o ensaio é realizado no equipamento *Atlas Xenotest Alpha +*, durante um ciclo (69 horas) ou durante três ciclos. Pelas condições da Mercedes um ciclo tem a duração de 50 horas. O equipamento utilizado nas condições da Mercedes é o *Atlas Ci35A*. A radiação UV dos equipamentos tem como comprimento de onda 300-400 nm.

### 3.3.8 Espectrofotometria

O método de análise de cor foi realizado no espectrofotômetro *Datacolor 650* em amostras após serem submetidos aos ensaios de solidez à luz e de envelhecimento térmico. O aparelho utiliza o sistema tridimensional CIELab que quantifica a cor de um material através das coordenadas tridimensionais  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  [36]. Na Figura 3.10 é apresentada a convenção utilizada pelo sistema de coordenadas cromáticas CIELab.

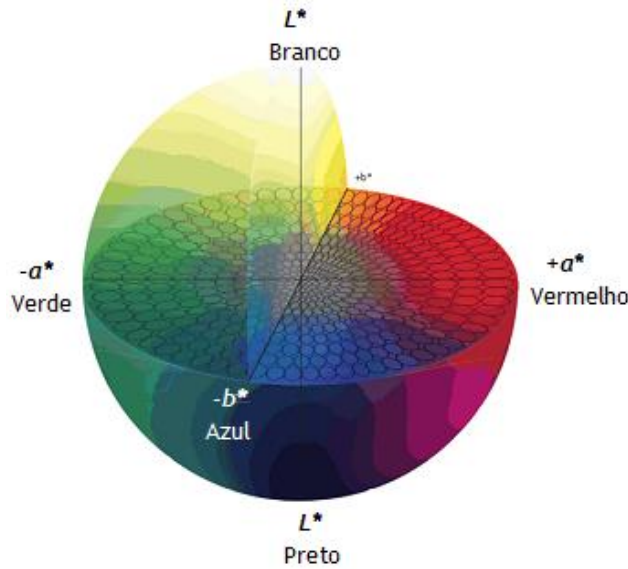


Figura 3.10 - Sistema tridimensional CIELab (Adaptado de [37]).

A coordenada  $L^*$  refere-se à luminosidade e varia entre 0 (preto) e 100 (branco). A coordenada  $a^*$  indica o grau da tonalidade vermelha ( $+a^*$ ) e verde ( $-a^*$ ), enquanto  $b^*$  retrata a tonalidade amarela ( $+b^*$ ) e azul ( $-b^*$ ) [36]. No espaço CIELab, a diferença de cor,  $\Delta E^*$ , é obtida pela seguinte expressão:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.2)$$

Os valores de  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  são determinados pelas seguintes equações:

$$\Delta L^* = L_1^* - L_0^* \quad (3.3)$$

$$\Delta a^* = a_1^* - a_0^* \quad (3.4)$$

$$\Delta b^* = b_1^* - b_0^* \quad (3.5)$$

Em que  $L_1^*$ ,  $a_1^*$  e  $b_1^*$  são as coordenadas da amostra analisada e  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  e  $b_0^*$  são as coordenadas da amostra de referência.

O grau de alteração de cor obtido pelo sistema CIELab é relacionado com a escala de cinzentos, segundo a Norma NP EN ISO 105-A05, pela relação apresentada na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3 - Relação entre  $\Delta E^*$  e o grau de alteração da cor na escala de cinzentos - Norma NP EN ISO 105-A05 (adaptado de [38]).**

Valor de $\Delta E^*$	Grau de alteração de cor (Escala de cinzentos)
$< 0,40$	5
$0,40 \leq \Delta E^* < 1,25$	4-5
$1,25 \leq \Delta E^* < 2,10$	4
$2,10 \leq \Delta E^* < 2,95$	3-4
$2,95 \leq \Delta E^* < 4,10$	3
$4,10 \leq \Delta E^* < 5,80$	2-3
$5,80 \leq \Delta E^* < 8,20$	2
$8,20 \leq \Delta E^* < 11,60$	1-2
$\geq 11,60$	1

A escala de cinzentos é um auxiliar de avaliação, constituído por nove pares de tiras de cor cinzento neutro e sem brilho e é utilizada na indústria automóvel para quantificar a variação de cor sofrida por uma amostra, após três ciclos de solidez à luz e após o envelhecimento térmico. Após um ciclo de solidez à luz, a variação da cor é apenas determinada pela escala de azuis, constituído por três pares de cor. A alteração sofrida varia entre 5 e 7, em que 5 representa a maior descoloração e 7 a menor

### 3.3.9 Microscopia ótica

Esta técnica foi utilizada para observar a presença de bolhas de ar nos filmes de TPO com cortiça e foi realizado no microscópio óptico *Nikon SMZ-2T*, disponível na TMG Automotive.

### 3.3.10 SEM (microscopia electrónica de varrimento)

A microscopia eletrônica de varrimento foi utilizada para produzir imagens de alta ampliação e de resolução da superfície das fibras de *kenaf*, após a aplicação dos diferentes tratamentos de modificação química. Foi utilizado o microscópio eletrônico *Phenom XL*, disponível no UPTEC. A imagem eletrônica de varrimento fornece detalhes da superfície do material, em tons de cinza, e é obtida através dos elétrons secundários (SE) e dos elétrons retrodispersos (BSE) emitidos pela superfície do material ionizado.

### 3.3.11 FT-IR (*Fourier Transformed - Infra Red*)

A espectroscopia de infravermelhos (IV) é uma técnica de caracterização química que permite a identificação dos grupos orgânicos presentes numa dada mostra. O ensaio foi realizado no equipamento FT-IR *Spectrometer Frontier*, com a célula ATR *Pike GladiATR Technologies*, com cristal de diamante, que operou com 8 *scans* e com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Esta técnica permitiu avaliar a eficácia dos tratamentos químicos nas fibras de *kenaf*, através dos espectros de transmitância obtidos, numa gama de comprimento de onda entre os 450 e 4000 cm<sup>-1</sup>. A célula de ATR foi limpa com etanol entre as leituras, no sentido de evitar erros de leitura associados a contaminações.

### 3.3.12 Determinação da capacidade de absorção de água destilada

O ensaio foi realizado pelo método TMG 371 aos filmes poliméricos com *kenaf*. O objetivo foi determinar a capacidade de absorção dos filmes quando mergulhados num volume excessivo de água. Foram utilizadas amostras com as dimensões 4 × 4 cm<sup>2</sup>, pré-acondicionados numa estufa ventilada durante 2 horas, a 70 °C. Determinou-se a massa e mergulharam-se os provetes em 100 mL de água, durante 4 horas. O excesso de água foi removido com papel absorvente e procedeu-se novamente à determinação da massa. A capacidade de absorção (%) de água foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Capacidade de absorção (\%)} = \frac{m_{\text{após absorção de água}} - m_{\text{amostra antes da absorção de água}}}{m_{\text{amostra antes da absorção de água}}} \times 100 \quad (3.6)$$

## 4 Resultados e discussão


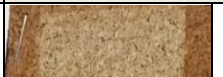



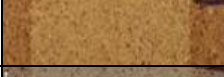






O trabalho desenvolvido foi organizado em três temas principais: proteção dos materiais naturais do efeito da foto-oxidação, inclusão de cortiça nos revestimentos poliméricos da TMG Automotive e inclusão da fibra de kenaf nos mesmos revestimentos.

### 4.1 Proteção da cortiça do efeito da radiação UV

#### Aplicação de HALS e de absorvedores UV na laca e introdução da pré-camada com HITOX®

A folha de cortiça foi revestida com a laca L5033 pelo processo de rotogravura. As lacas contêm TINUVIN e foram pigmentadas em três tonalidades diferentes. Procurou-se intensificar a proteção da cortiça através da introdução de uma pré-camada de Hitox®. Após a etapa de produção, as amostras foram sujeitas ao ensaio de solidez à luz durante 3 ciclos - norma DIN EN ISO 20 105-A02, nas condições da BMW. Os resultados são ilustrados na Tabela 4.1.

*Tabela 4.1 - Resultados do ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02, BMW) das amostras de cortiça revestidas com laca (Versão A - 4 direitos de laca com TINUVIN; Versão B - 4 direitos de laca com TINUVIN e pré-camada de HITOX®).*

	1 Ciclo - Alteração da cor: escala de azuis (5 - 7); 7 melhor.		2 Ciclos - Alteração da cor: escala de cinzentos (1 - 5); 5 melhor.		3 Ciclos - Alteração da cor: escala cinzentos (1 - 5); 5 melhor.	
Sem Laca - Referência		5		1		1
“Natural” Versão A		6		2		2
“Natural” Versão B		6		2		2
Cinza Versão A		6		2		2
Cinza Versão B		6		2		2
Preto Versão A		7		4		4
Preto Versão B		7		4		4

É importante referir que devido à reduzida disponibilidade do aparelho, as diferentes amostras foram testadas no ensaio de solidez à luz no mesmo provete. Dessa forma, o reduzido tamanho das amostras não permitiu a sua análise no espectrofotómetro. O grau de alteração da cor foi determinado com o auxílio da escala de cinzentos.



Analisando os resultados da Tabela 4.1, é possível verificar diversos aspetos e tirar conclusões importantes:

- Dado o grau de alteração de cor da amostra sem revestimento, verifica-se que a aplicação da laca contribuiu para a diminuição da foto-oxidação da cortiça.
- As versões A e B das diferentes amostras não aparentam diferenças significativas. Com isto, é possível concluir que a pré-camada de HITOX® não contribui para proteção da cortiça. Este facto deverá dever-se, por um lado, ao tamanho elevado das partículas de dióxido de titânio (rutilo, 1,5  $\mu\text{m}$ ) e por outro a uma dispersão insuficiente deste no filme de revestimento aplicado [31].
- As amostras revestidas nas cores cinza e “natural” não resistiram à foto-oxidação após os 3 ciclos de solidez à luz. A amostra preta, por sua vez, apresenta um grau de alteração de cor relativamente satisfatório. Este resultado é um forte indicativo de que o TINUVIN não providenciou a proteção prevista e que a opacidade e a cobertura do revestimento na amostra preta determinaram o resultado obtido. A ineficácia dos HALS e UVA pode dever-se ao facto de serem aplicados nas lacas e não impregnados diretamente na cortiça. Por outro lado, podem não ser os foto-estabilizantes mais adequados para proteger a cortiça da foto-oxidação. No capítulo 5 é sugerido um estabilizante que se adequa à estabilização de lenhina, o constituinte químico da cortiça mais suscetível de foto-oxidação.
- Analisando as amostras com atenção, verificou-se que a principal alteração de cor ocorre ao fim do primeiro ciclo, o que sugere que a foto-oxidação da cortiça poderia estabilizar após determinada exposição à radiação UV.

A BMW não aprovou a estética da amostra preta uma vez que pretendia uma maior quantidade de cortiça visível. Dado isto, a amostra foi retificada - Figura 4.1.



*Figura 4.1 - Folha de cortiça revestida em três tonalidades diferentes: “natural”, cinza e preto, após a retificação de cor requerida pela BMW.*

Procurou-se apurar a veracidade da tese sugerida, pelo que se procedeu à monitorização da alteração da cor das amostras ao longo da exposição à radiação UV, através de leitura no espectrofotómetro. Devido à indisponibilidade do aparelho que implementa a norma da BMW, o ensaio foi realizado no equipamento *Atlas Ci35A*, nas condições da Mercedes, durante 7 ciclos de 50 h. A evolução da cor ao longo do tempo é apresentada na Figura 4.2.

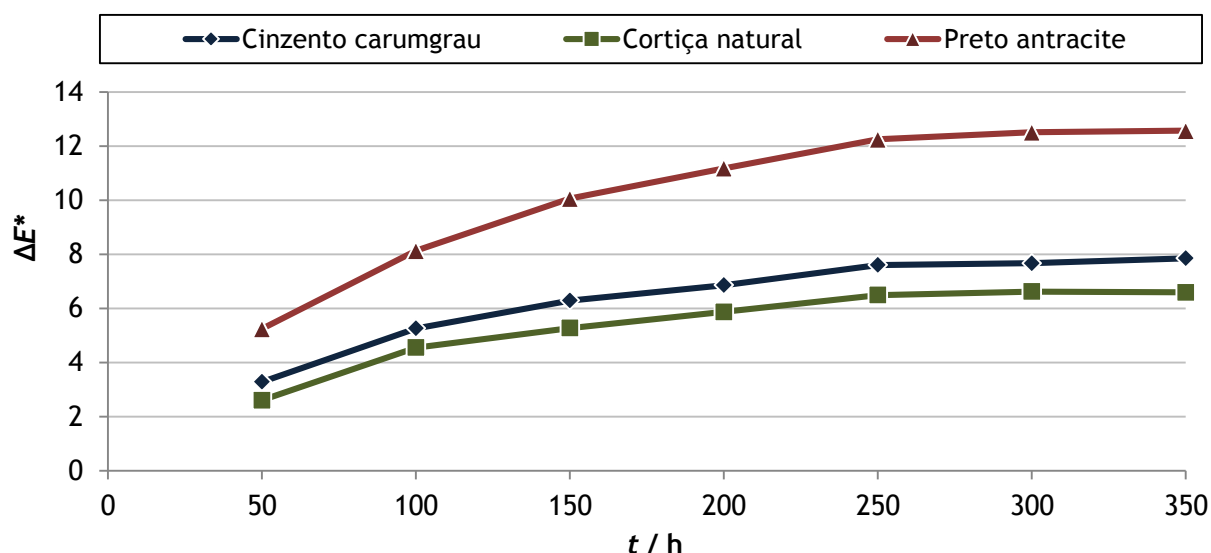


Figura 4.2 - Evolução da alteração da cor das amostras desenvolvidas no projeto *Cork Compound*, durante ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02).

Verifica-se que a amostra lacada em preto foi a mais suscetível à foto-oxidação. Este resultado realça que a amostra preta apresentada na Tabela 4.1 resistiu ao UV apenas porque o revestimento proporcionou uma maior cobertura, e deixou uma menor quantidade de cortiça visível. Nesta nova situação, verificou-se que a amostra de cor “natural” é a que apresenta maior resistência à radiação UV.

Os resultados apontam para uma estabilização na mudança de cor ao fim de cerca de 250 h de exposição. Desta forma, sugere-se o condicionamento da cortiça à radiação UV durante este período de tempo. A cortiça assim tratada deverá ter uma mudança significativamente menor nos testes de exposição à radiação UV. No caso das amostras analisadas, o ensaio realizado pela norma DIN EN ISO 20 105-A02, durante 3 ciclos deverá ter os seguintes resultados:

- “Natural”:  $\Delta E^* = 0,72$ ; Grau (escala cinzentos)= 4-5
- Cinza:  $\Delta E^* = 0,99$ ; Grau (escala cinzentos)= 4-5
- Preto:  $\Delta E^* = 1,39$ ; Grau (escala cinzentos)= 4

Dados estes resultados, todas as amostras atendiam os padrões de qualidade exigidos pelas OEM. No entanto, é importante referir que a utilização deste pré-tratamento estará condicionada pelos requisitos estéticos do cliente, uma vez que a tonalidade da amostra produzida poderá não corresponder à tonalidade natural da cortiça.

## **Pigmentação da cortiça**

Dadas as limitações das estratégias discutidas, optou-se por pigmentar o granulado de cortiça pelo processo desenvolvido na TMG e incorporar 3 % em massa do mesmo na pasta de PVC 2PLDB. O objetivo inicial seria aferir a eficácia do processo, aumentando a concentração mássica de cortiça no filme polimérico e analisando o filme no ensaio de solidez à luz. No entanto, e imediatamente após a mistura da cortiça na pasta de PVC, observou-se que a mistura exibía uma tonalidade amarela provocada pela migração do pigmento usado na cortiça. Este fenómeno não foi perceptível durante a introdução de 1 % em massa do granulado de cortiça pigmentada, tendo sido por isso excluída a possibilidade de migração do pigmento. A adição de uma maior concentração mássica de cortiça envolveu necessariamente uma maior quantidade de pigmento. Desta forma, a quantidade de pigmento migrado na pasta é superior e por isso, o fenómeno é facilmente identificável.

Na tentativa de reduzir o problema, surgiu a necessidade em estudar e otimizar o processo de pigmentação da cortiça e o processo produção do filme PVC com cortiça. O ponto de partida foi o estudo da interação da cortiça pigmentada com as matérias-primas da pasta 2PLDB. Introduziu-se a cortiça em tubos de ensaio, sob as diferentes matérias-primas e analisaram-se visualmente as alterações, ao longo do tempo. Os resultados encontram-se na Tabela A1.1 no Anexo 1. Durante o estudo, não houve qualquer alteração na cortiça ou nas matérias-primas. Estudou-se também, a influência da temperatura no processo, aquecendo os tubos de ensaio a uma temperatura de 40 °C, simulando a temperatura máxima atingida durante a etapa de agitação em vácuo. Como não houve qualquer variação, conclui-se que a temperatura não seria importante no fenómeno de migração.

Despistadas estas duas hipóteses, procedeu-se ao estudo da velocidade de agitação da mistura da cortiça com a pasta. Adicionou-se a cortiça pigmentada ao plastificante e procedeu-se ao estudo de diferentes velocidades agitação da mistura. Os resultados são apresentados na Tabela A1.2 no Anexo 1. Pela análise dos mesmos, pode-se concluir que a etapa de mistura é determinante no fenómeno da migração do pigmento da cortiça na pasta de PVC. A agitação da mistura aumenta os choques entre os grânulos de cortiça e promove a separação do pigmento da sua superfície, tingindo, desta forma, a pasta de PVC. Dado isto, procedeu-se à otimização do processo de produção do filme polimérico descrito na Figura 3.2, diminuindo a velocidade da mistura para 1 000 rpm durante 1 min. Com estes parâmetros de agitação é garantida a homogeneização da mistura e reduzido o tingimento da pasta.

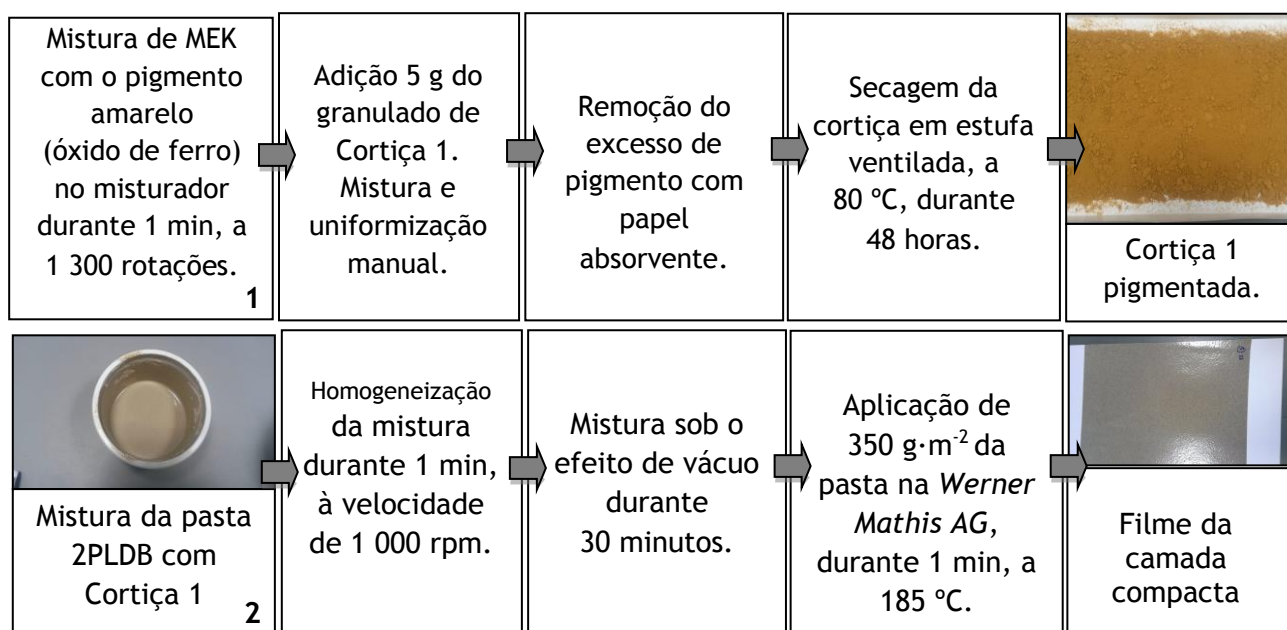
São sugeridas duas hipóteses para a solução por completo do problema. Na primeira, pressupõe-se que o pigmento introduzido na cortiça esteja em excesso e que a redução da sua quantidade no processo de pigmentação reduziria o tingimento da pasta. Uma segunda

hipótese passaria por alterar o pigmento utilizado por um com uma maior adesão à cortiça. No entanto, devido à escassez do tempo, apenas se procedeu ao estudo da hipótese 1. Na Tabela 4.2 é sumarizado o plano de experiências executado.

*Tabela 4.2 - Estudo da quantidade de pigmento no empastado de cortiça.*

Empastado	MEK (g)	Cortiça 1 (g)	Pigmento (g)
1	20,0	5,0	1,0
2	19,3	5,0	0,8
3	18,7	5,0	0,6
4	18,0	5,0	0,4
5	17,3	5,0	0,2



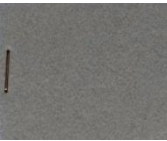
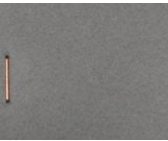
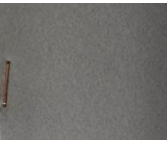

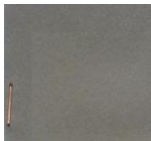
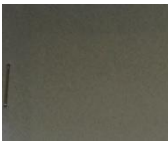



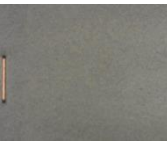
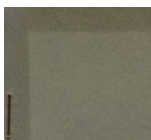





Após a pigmentação, os diferentes grânulos de cortiça pigmentados foram adicionados na pasta 2PLDB e produziram-se os respetivos filmes. O processo de pigmentação e o processo de produção do filme de PVC com cortiça (retificado) são descritos em simultâneo na Figura 4.3.



*Figura 4.3 - Processo de pigmentação dos grânulos de Cortiça 1 e processo de produção do filme da camada compacta.*

Verificou-se que à medida que a quantidade mássica de pigmento no empastado diminui, o tingimento da pasta também diminui. No sentido de averiguarem que modo a quantidade de pigmento afeta a foto-oxidação da cortiça, as diferentes amostras foram estudados pelo ensaio de solidez à luz, segundo a norma DIN EN ISO 20 105-A02, pelas condições da Mercedes. Os resultados são organizados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3 - Resultados do ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02) dos filmes poliméricos de PVC com 3 % em massa de cortiça pigmentada, com diferentes quantidades de pigmento no empastado.**

	Cortiça 1 não pigmentada	Filme 1: Cortiça 1 Empastado 1	Filme 2: Cortiça 1 Empastado 2	Filme 3: Cortiça 1 Empastado 3	Filme 4: Cortiça 1 Empastado 4	Filme 5: Cortiça 1 Empastado 5
Referência						
1 Ciclo - Escala azuis (5 - 7); 7 melhor	 6-7	 7	 7	 7	 7	 6-7
3 Ciclos - Escala cinzentos (1-5); 5 melhor	 2-3 ( $\Delta E^*=5,13$ )	 3 ( $\Delta E^*=3,52$ )	 3 ( $\Delta E^*=3,47$ )	 3 ( $\Delta E^*=3,77$ )	 3 ( $\Delta E^*=3,77$ )	 2-3 ( $\Delta E^*=4,35$ )

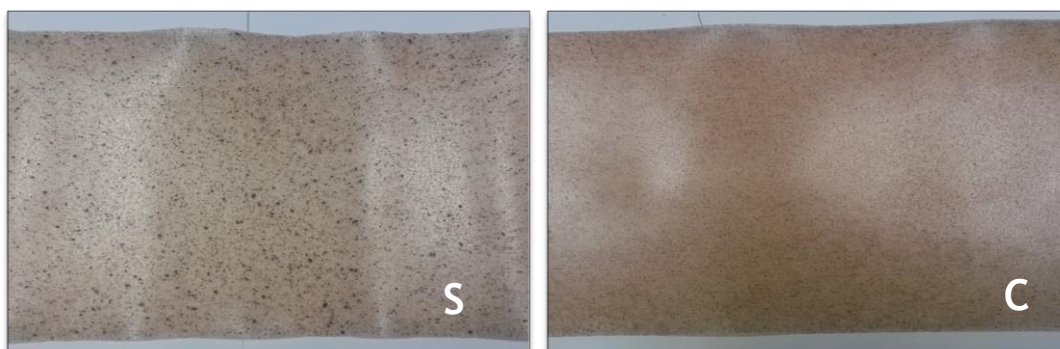
Os resultados indicam que é possível reduzir a massa de pigmento na cortiça até 0,4 g sem afetar o grau de cor do filme. No entanto, após os três ciclos, constatou-se que a ação do pigmento enquanto filtro da radiação UV pode não ser suficiente para proteger a cortiça de foto-oxidação. Como já foi referido, no trabalho anterior, conclui-se que o pigmento protegia a cortiça, quando incorporada numa concentração de 1 % em massa no filme de PVC. Dado isto, pode-se concluir que o pigmento protege a cortiça em quantidades inferiores a 3 % em massa. Este facto pode ser devido à quantidade de cortiça disposta na superfície do filme, uma vez que uma maior concentração da mesma resulta numa maior variação de cor.

Por fim, analisou-se o filme 4 no microscópio ótico, para identificar a presença de possíveis bolhas de ar (Figura A1.4, Anexo 1). Verificou-se que a pintura da cortiça reduz a quantidade de bolhas de ar formadas, e como tal, é solução para o problema.

## 4.2 Inclusão de cortiça em TPO - Extrusão

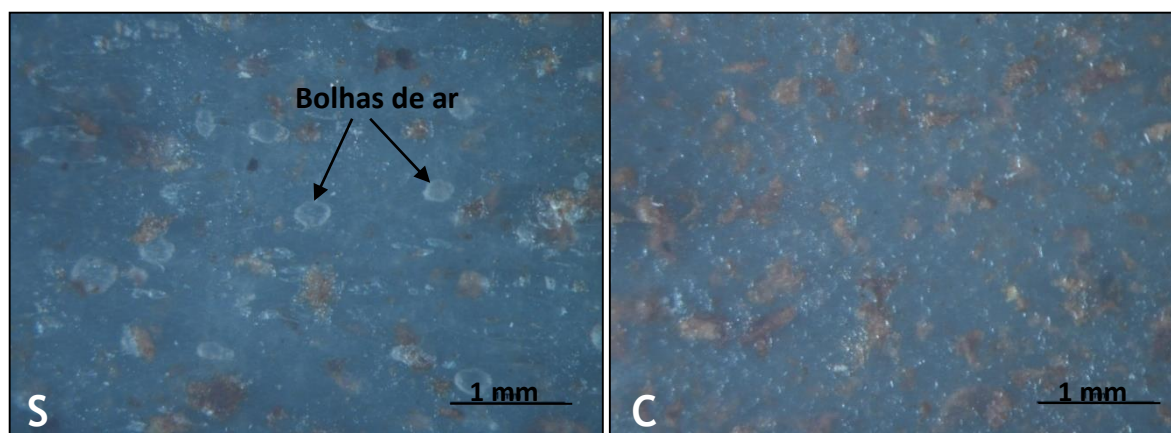
No trabalho realizado pela A. Mendes [39] foi feita a análise termogravimétrica ao granulado de Cortiça 1 (Figura A2.1, Anexo 2). Pela análise da mesma, verificou-se que aos 110 °C ocorre uma diminuição de 2,5 pontos percentuais em massa, que corresponderá à perda de água e de voláteis, indicando a necessidade de secar a cortiça.

Procedeu-se ao estudo do impacto da secagem da cortiça na qualidade do filme polimérico de TPO. Para tal, foram produzidos dois filmes com iguais quantidades de Cortiça 1. No filme C adicionou-se 3 % em massa de cortiça após a secagem e no filme S adicionou-se 3 % em massa de cortiça sem qualquer tratamento. A temperatura de secagem foi de 80 °C, durante 12 h. Na Figura 4.4 são apresentados os filmes obtidos pelo processo de extrusão.



*Figura 4.4 - Filmes compósitos da matriz 2XZEE com 3 % em massa de Cortiça 1. (S: Cortiça 1 sem secagem; C: Cortiça 1 com secagem).*

Observou-se que a secagem da cortiça é determinante na vertente estética do filme, dada a dispersão verificada da mesma no filme polimérico C. Sem a secagem, são visíveis aglomerados de cortiça no filme. Na Figura 4.5 encontram-se as fotografias dos filmes obtidas através do microscópio ótico.



*Figura 4.5 - Fotografias obtidas por microscopia ótica dos filmes poliméricos de TPO com 3 % em massa de Cortiça 1 sem secagem (S) e com secagem (C). (Ampliação 1,5×).*



O processo de extrusão realizou-se numa gama de temperaturas entre 170 °C e 190 °C e, como tal, presumiu-se que o filme S poderia apresentar bolhas de ar, resultantes da ebulição da água. Tal hipótese foi fundamentada por comparação das fotografias da Figura 4.4. Como se verificam bolhas de ar apenas em S, pode-se concluir que o processo de secagem da cortiça é fundamental para impedir a formação de bolhas de ar no filme polimérico de TPO.

Em seguida, avaliaram-se as propriedades mecânicas e determinou-se a massa volúmica dos filmes C e S. Os resultados são organizados na Tabela 4.4.

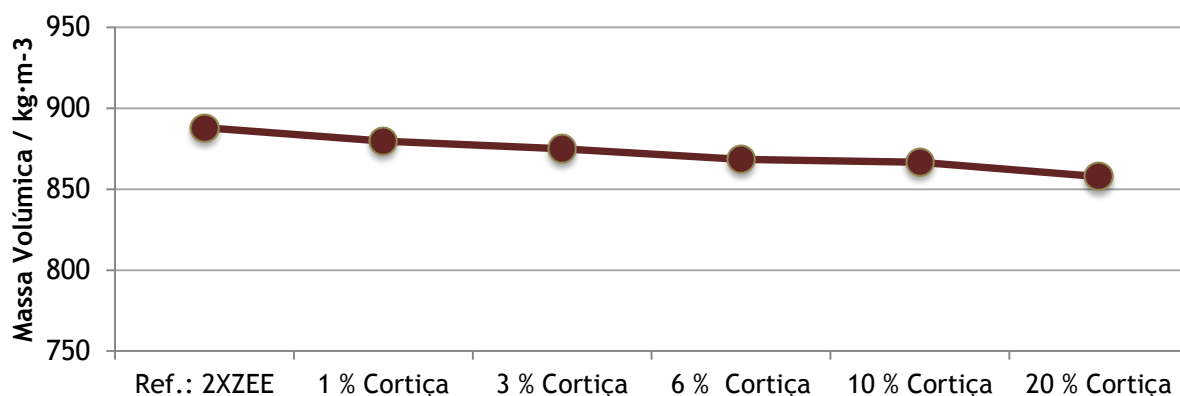
*Tabela 4.4 - Propriedades mecânicas e massa volúmica dos filmes poliméricos C e S.*

Filme com 3 % em massa de Cortiça 1		Massa Volúmica (kg·m <sup>-3</sup> )	Tensão de rotura (MPa)	Alongamento à rotura (%)	Resistência ao rasgado (N·mm <sup>-1</sup> )
C - com secagem	Teia	881,8	23,5	356,2	88,2
	Trama		13,3	666,8	61,6
S - sem secagem	Teia	864,7	19,2	217,4	83,3
	Trama		10,4	612,0	56,3

Como esperado, os resultados obtidos evidenciam que a secagem da cortiça é fundamental no comportamento mecânico do filme compósito, uma vez que todas as propriedades mecânicas aumentaram com a secagem. A presença de água condiciona a interface cortiça/matriz polimérica e afeta o comportamento mecânico do compósito. A massa volúmica é menor no filme S, possivelmente devido à presença de bolhas de ar.

Finalizado o estudo do efeito da secagem da cortiça, decidiu-se determinar qual seria a concentração máxima de cortiça possível de adicionar na matriz polimérica. Foram produzidos 5 filmes poliméricos com diferentes concentrações de Cortiça 1. Nas Figuras A2.2, A2.3, A2.4, A2.5 e A2.6 no Anexo 2 encontram-se as fotografias dos mesmos. A concentração mássica de cortiça incorporada na matriz de TPO foi de 20 % em massa. A extrusão desta formulação resulta num filme com quebras de *melt*. Como a massa volúmica da cortiça (50-70 kg·m<sup>-3</sup>) é significativamente inferior à massa volúmica do polímero (888 kg·m<sup>-3</sup>), o volume ocupado por 20 % em massa satura a matriz polimérica - Figura A2.7, no Anexo 2. Verificou-se que o filme apresenta zonas com diferentes concentrações de cortiça, dado que as quebras de *melt* só ocorreram numa fase avançada da extrusão. A solução para este problema passaria pela incorporação de um agitador na tremonha, que garantiria a dispersão homogénea da cortiça na matriz polimérica.

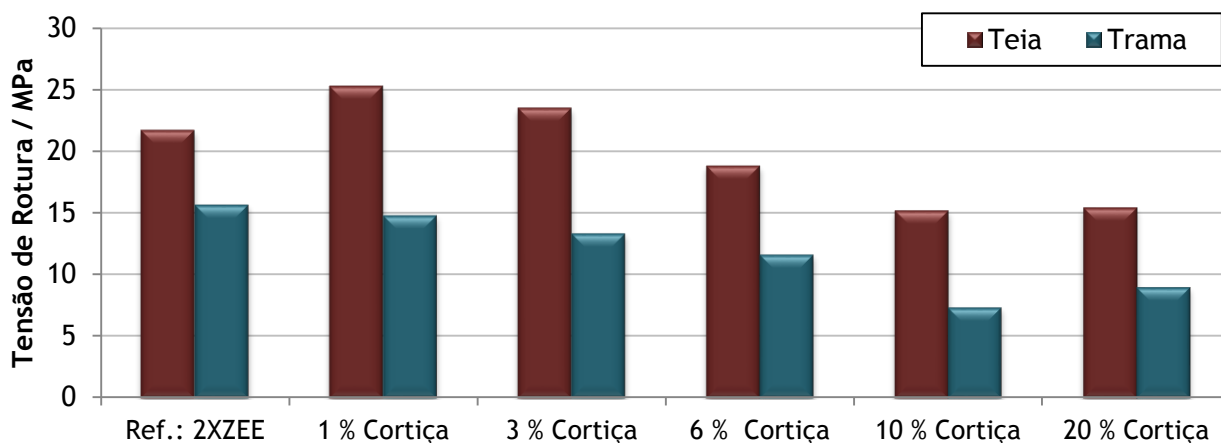
Foram realizados ensaios no laboratório de forma a avaliar o comportamento mecânico e físico dos filmes. A massa volúmica é apresentada na Figura 4.6.



*Figura 4.6- Massa volúmica dos filmes de matriz 2XZEE com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1, em comparação com a matriz 2XZEE sem cortiça.*

Segundo os resultados, pode-se afirmar que a incorporação de Cortiça 1 leva a uma redução da massa volúmica do filme, embora essa diminuição não seja significativa. A introdução de 3 % em massa de cortiça diminui o peso do filme em 1,5 %.

As propriedades mecânicas dos diferentes filmes encontram-se nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9. A análise das mesmas permitiu verificar que o comportamento mecânico do polímero 2XZEE é melhorado com a introdução de 1 % em massa de cortiça. A introdução de 3 % em massa, por sua vez, não prejudica as propriedades mecânicas do polímero 2XZEE. Com quantidades superiores, a matriz polimérica perde a capacidade de envolver de forma eficaz a cortiça e o comportamento mecânico é afetado. De um modo geral, o desempenho mecânico diminui com o aumento da concentração mássica de cortiça, com a exceção do filme polimérico com 20 % em massa. Esta exceção evidencia que o filme analisado poderia de facto ter uma menor concentração de cortiça, pelas razões já explicadas.



*Figura 4.7 - Tensão de rotura dos filmes de matriz 2XZEE com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1, no sentido teia e trama.*



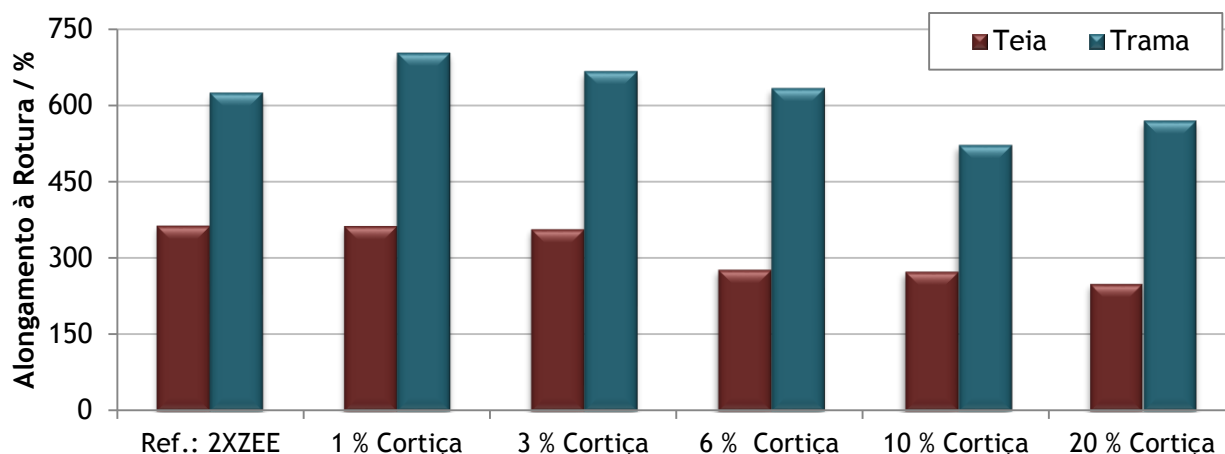


Figura 4.8 - Alongamento à rotura dos filmes de matriz 2XZEE com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1, no sentido teia e trama.

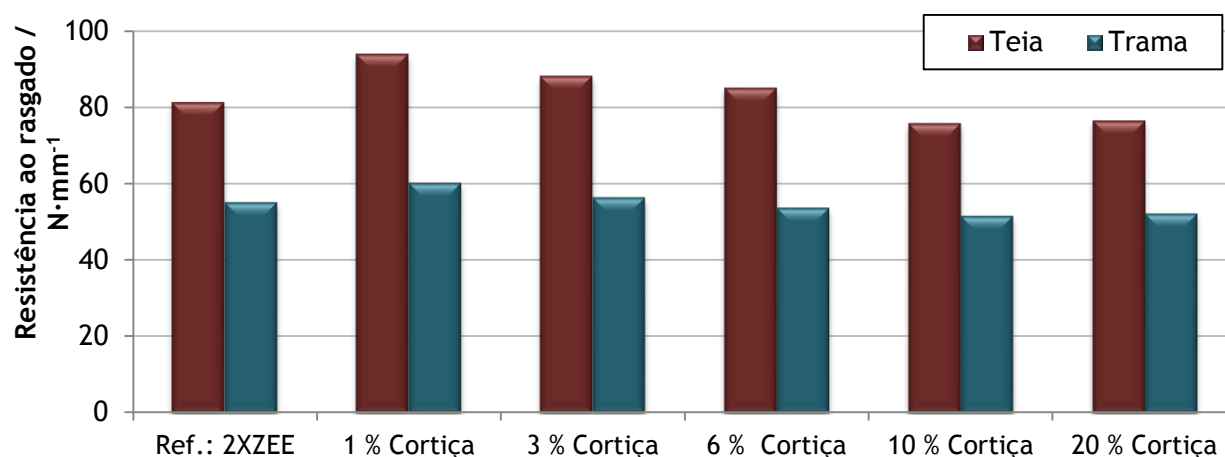


Figura 4.9 - Resistência ao rasgado dos filmes de matriz 2XZEE com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1, no sentido teia e trama.

Procedeu-se à moldagem por vácuo dos diferentes filmes. Na Figura 4.10 encontra-se a fotografia do molde obtido do filme polimérico com uma incorporação de 3 % em massa de cortiça. O filme compósito mostrou resistir bem ao estiramento durante a moldagem, sem romper. Na Figura A2.8 no Anexo 2 são apresentadas as fotografias das moldagens dos restantes filmes. Todos eles moldaram, no entanto os filmes com a introdução de 10 % e de 20 % em massa rasgaram nas zonas de maior estiramento. O ensaio permitiu concluir que a moldagem dos filmes poliméricos com cortiça é aplicável em filmes com uma composição mássica de cortiça até 6 % em massa.



*Figura 4.10 - Moldagem por vácuo do filme de TPO com 3 % em massa de Cortiça 1.*

Até ao presente momento, a principal limitação encontrada nos filmes compósitos foi o cheiro incomodativo. Como já foi referido, a gama de temperaturas usada no processo de extrusão (170 °C -190 °C) foi escolhida após a análise termogravimétrica da Cortiça 1, dado que o material não mostrava degradar-se a estas temperaturas. No entanto o tempo de exposição ao calor também é um parâmetro determinante no fenómeno de degradação térmica da cortiça [20]. Durante a extrusão, o tempo de retenção da cortiça no interior do fuso terá resultado na sua degradação térmica e provocado o cheiro desagradável. Dado isto, estudou-se a temperatura máxima de processamento, sem que ocorra degradação da cortiça.

Foram extrudidos quatro filmes de matriz LLDPE com 3 % em massa de cortiça a diferentes temperaturas. A matriz escolhida deveu-se ao ponto de fusão (109 °C), uma vez que permitiu a extrusão a temperaturas mais baixas do que a receita 2XZEE. Os filmes extrudidos, bem como o filme de 2XZEE com 3 % em massa de cortiça foram sujeitos ao ensaio de cheiro. Os resultados obtidos são organizados na Tabela 4.5.

*Tabela 4.5 - Ensaio de cheiro (TMG 183) dos filmes de matriz LLDPE com 3 % em massa de Cortiça 1 e do filme de 2XZEE com 3 % em massa de Cortiça 1 (1- Sem cheiro; 2-Cheiro não incomodativo; 3- Cheiro forte, mas não incomodativo; 4- Cheiro incomodativo; 5- Cheiro fortemente incomodativo; 6- Cheiro insuportável).*

Matriz polimérica	Temperatura de extrusão	Cheiro
LDPE	130	2
	140	2-3
	150	3
	160	4
2XZEE	190	4

Da análise da Tabela 4.5 verificou-se que a extrusão a 160 °C, tal como a 190 °C, resultou num filme com cheiro incomodativo. Da extrusão a temperaturas iguais e inferiores a 150 °C resultaram filmes cujo cheiro não é incomodativo. Dado isto, caso seja imperativo reduzir o grau do cheiro do filme, deverá utilizar-se uma matriz como um ponto de fusão inferior ao da receita 2XZEE, para que seja processável durante a extrusão. É ainda importante salientar que em determinadas condições atmosféricas, um automóvel pode atingir temperaturas bastante elevadas. É por isso importante ter este fator em conta na escolha da matriz.


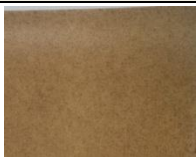
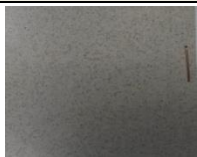




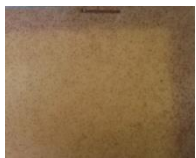
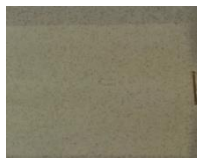
Os filmes compósitos foram avaliados no ensaio de solidez à luz pela norma DIN EN ISO 20 105-A02, nas condições da Mercedes. Os resultados são apresentados na Tabela A2.1 no Anexo 2. Como esperado, devido à foto-oxidação da cortiça, nenhum dos filmes resistiu ao ensaio. Estudou-se também, o envelhecimento térmico dos diferentes filmes - Tabela A2.2 no Anexo 2. Conclui-se que o envelhecimento aumenta gradualmente com a concentração mássica de cortiça no filme.

### **Introdução de cortiça pigmentada**

Como se tinha verificado que filme compósito de PVC com uma incorporação em massa de cortiça pigmentada até 3 % era suficientemente estável à foto-degradação, conclui-se que a incorporação de granulado pigmentado em polímero TPO deveria originar um filme extrudido estável à luz. Dado isto, procedeu-se à pigmentação da cortiça e estudou-se a sua adição no filme polimérico 2XZEE. Foram produzidos dois filmes poliméricos com a introdução em massa de 3 % de cortiça pigmentada. Num deles procedeu-se à pigmentação do filme polimérico com introdução de 3 partes de pigmento. O pigmento utilizado no filme foi escolhido pelo departamento de *Design* de forma a evidenciar a cortiça. Nas Figura A2.9e Figura A2.10 no Anexo 2 são apresentadas fotografias dos filmes extrudidos.



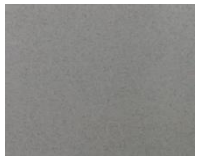
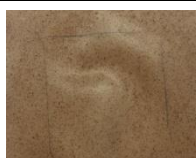
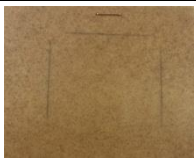
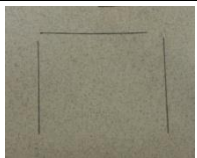
Os filmes foram testados no ensaio de solidez à luz, segundo a norma DIN EN ISO 20 105-A02 nas condições da Mercedes e foram comparados com o filme polimérico com cortiça não pigmentada - Tabela 4.6. Verificou-se que ao fim de 1 ciclo, a pigmentação da cortiça melhorou 1 grau no ensaio de solidez à luz do filme polimérico. Após os 3 ciclos, o  $\Delta E^*$  dos filmes com cortiça pigmentada é significativamente inferior ao filme com a cortiça não pigmentada. Dados estes resultados, é pertinente concluir que a pigmentação da cortiça num filme polimérico de TPO protege-a contra a radiação UV. Verificou-se também, que a pigmentação do filme polimérico melhorou consideravelmente o resultado do ensaio de solidez à luz. Isto deveu-se ao facto de o pigmento ter na sua constituição um conjunto de foto-estabilizantes. Dado isto, também se pode concluir que o pigmento utilizado no filme polimérico é determinante no ensaio de solidez à luz e, por este motivo, a escolha de um outro pigmento poderá melhorar o resultado.

**Tabela 4.6 - Ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02, condições da Mercedes) dos filmes de matriz 2XZEE com 3 % em massa de Cortiça 1 pigmentada.**

	3 % cortiça	3 % cortiça pigmentada	3 % cortiça pigmentada em filme pigmentado
Referência			
1 Ciclo - Escala azuis (5 - 7); 7 melhor	 5	 6	 6
3 Ciclos - Escala cinzentos (1-5); 5 melhor	 1 ( $\Delta E^* = 24,22$ )	 1 ( $\Delta E^* = 17,34$ )	 2 ( $\Delta E^* = 6,60$ )

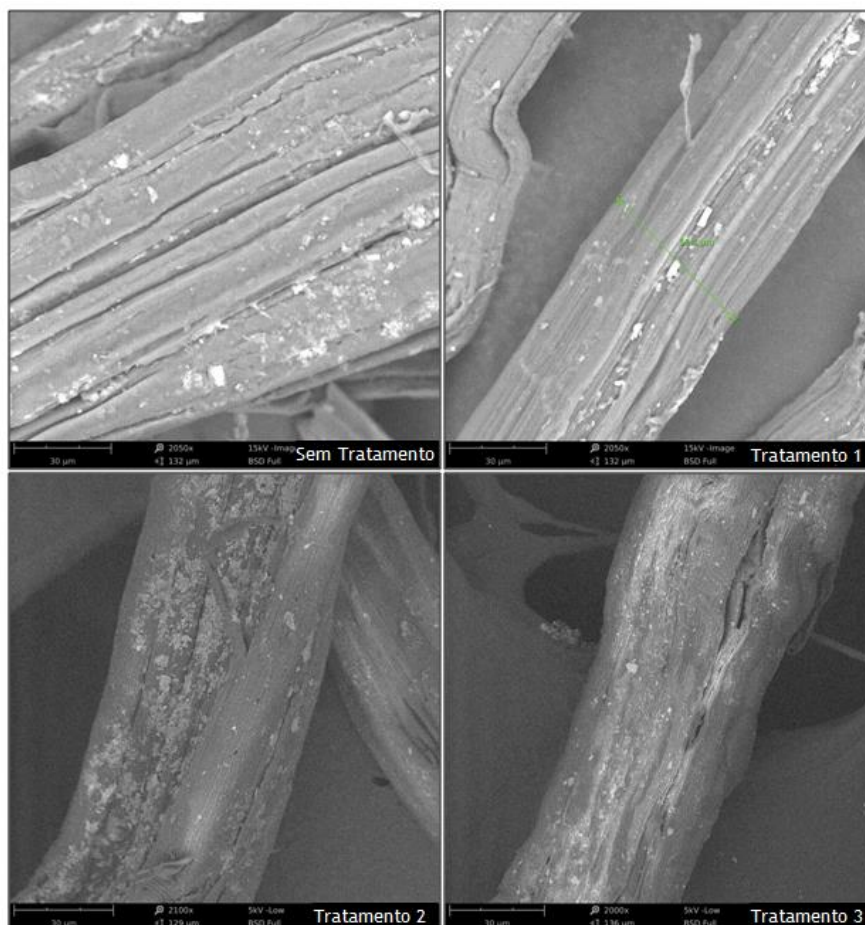
Foi também estudado o efeito da pigmentação da cortiça no ensaio de envelhecimento térmico TMG 147, a 100 °C, durante 240 horas, e comparado com o filme polimérico com cortiça não pigmentada - Tabela 4.7. Os resultados indicam que a pigmentação da cortiça é determinante no aumento da resistência térmica do filme compósito. A pigmentação do filme também é fundamental, tal como se verificou no ensaio de solidez à luz.

**Tabela 4.7- Ensaio de envelhecimento térmico (TMG 147, 240 horas a 100 °C) dos filmes de matriz 2XZEEcom 3 % em massa de Cortiça 1 pigmentada.**

	3 % cortiça	3 % cortiça pigmentada	3 % cortiça pigmentada em filme pigmentado
Referência			
Após 240 h, 100 °C; Escala cinzentos (1-5); 5 melhor	 3 ( $\Delta E^* = 4,06$ )	 3-4 ( $\Delta E^* = 2,63$ )	 4-5 ( $\Delta E^* = 1,25$ )

### 4.3 Inclusão de fibras de *kenaf* em TPO - Extrusão

Após aplicar os diferentes tratamentos às fibras, procedeu-se à análise visual da textura e da tonalidade das mesmas - Figura A3.2, Anexo 3. Constatou-se que embora apresentem uma tonalidade dourada e uma textura mais seca, aparentemente, nenhum dos tratamentos foi demasiado agressivo e em nenhum ocorreu a deteiorização das fibras. Com a finalidade de estudar com maior pormenor a morfologia da sua superfície, procedeu-se à análise através da microscopia eletrónica de varrimento. As imagens obtidas estão organizadas na Figura 4.11.



*Figura 4.11 - Imagens das fibras naturais após aplicação dos diferentes tratamentos, obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (Ampliação: 2 100 ×).*

O ensaio permitiu visualizar impurezas na superfície das fibras sem tratamento, bem como após o Tratamento 1. Uma vez que o objetivo deste tratamento seria a remoção de impurezas da superfície, o resultado sugere que não foi eficaz. Com a aplicação do Tratamento 2 a rugosidade da fibra aumentou. No entanto, são visíveis aglomerados de partículas na superfície da mesma, que não existiam antes do tratamento. Dado isto, pressupõe-se que serão resíduos de anidrido maleico que não foram devidamente removidos durante a etapa de lavagem. O Tratamento 3 conferiu rugosidade à fibra e removeu as impurezas que inicialmente revestiam a sua superfície.

A eficácia dos diferentes tratamentos de modificação química foi analisada por espectroscopia de infravermelhos (FT-IR). Foram registados os espectros de transmitância das fibras após os diferentes tratamentos e a respetiva análise permitiu identificar possíveis alterações na sua estrutura - Anexo 4. Após o tratamento 1, verificou-se que a banda correspondente à ligação C=O característica de ésteres é eliminada e a intensidade das bandas COO<sup>-</sup> e C-O-C vem reduzida. Estes resultados indicam que parte da hemicelulose e da pectina foi removida através do tratamento e que este poderá ter sido demasiado agressivo. Seria de esperar que após o Tratamento 2 ocorresse a intensificação das ligações C=O e C=C, como resultado da reação do anidrido maleico com as fibras. No entanto, esta tese não foi verificada. Relativamente ao Tratamento 3, seria espectável que ocorresse a oxidação dos álcoois presentes na estrutura das fibras. De um modo geral, a oxidação dos álcoois resulta em aldeídos, que por sua vez dão origem a ácidos carboxílicos [40]. A análise das bandas dos espectros do Tratamento 1 e Tratamento 3, indicam que não terá ocorrido oxidação das fibras. A ineficácia dos Tratamentos 2 e 3 pode ser justificada pela agressividade do Tratamento 1, aplicado antes dos Tratamentos 2 e 3, que resultou na degradação das fibras.

Após finalizada a etapa de caracterização das fibras, procedeu-se à produção dos filmes compósitos. Todos os tratamentos atenuaram o entrelaçamento característico das fibras que dá origem aos aglomerados. No entanto, com o intuito de antecipar possíveis problemas durante a extrusão, as fibras de *kenaf* foram dispersas com o auxílio de uma varinha mágica com rotor modificado.

Foram adicionados 1 % e 3 % em massa de fibras tratadas ao granulado de polímero 2XZEE, bem como 1 % em massa de fibras sem tratamento, de forma a poder comparar. Por simplicidade, passa-se a designar os filmes compósitos poliméricos como F\_#wt%\_T#, em que #wt% toma dos valores de 1 wt%, 2 wt% e 3 wt% e refere-se à incorporação de fibra e T# refere-se ao tratamento, tomando os valores 0 (não tratado), 1, 2 e 3.

Constatou-se que a dispersão das fibras após o Tratamento 2 e o Tratamento 3 é melhor do que após o Tratamento 1 (Figura A3.3, Anexo3), visto na última formulação serem visíveis grandes aglomerados de fibras. Durante o processo de extrusão não foi possível obter o filme F\_3wt%\_T1. A formulação originou o entupimento da fiação e em consequência os filmes formados rasgaram - Figura A3.4, Anexo 3. Por sua vez, os filmes F\_3wt%\_T2 e F\_3wt%\_T3 apresentaram as fibras bem dispersas - Figura A3.5 e A3.6, Anexo 3.

Após a produção dos compósitos, foram realizados ensaios em laboratório de forma a avaliar as propriedades mecânicas dos mesmos. Na Figura 4.12, Figura 4.13 e Figura 4.14 são apresentados os resultados respetivamente da tensão de rotura, alongamento de rotura e resistência ao rasgado.

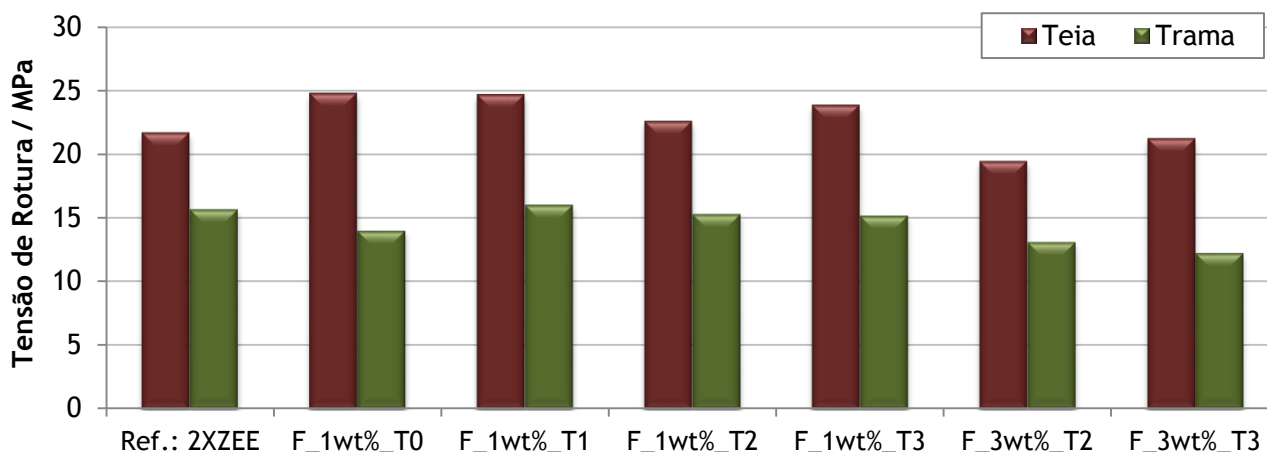


Figura 4.12 - Tensão de rotura dos filmes de matriz 2XZEE com kenaf após diferentes tratamentos, no sentido teia e trama.

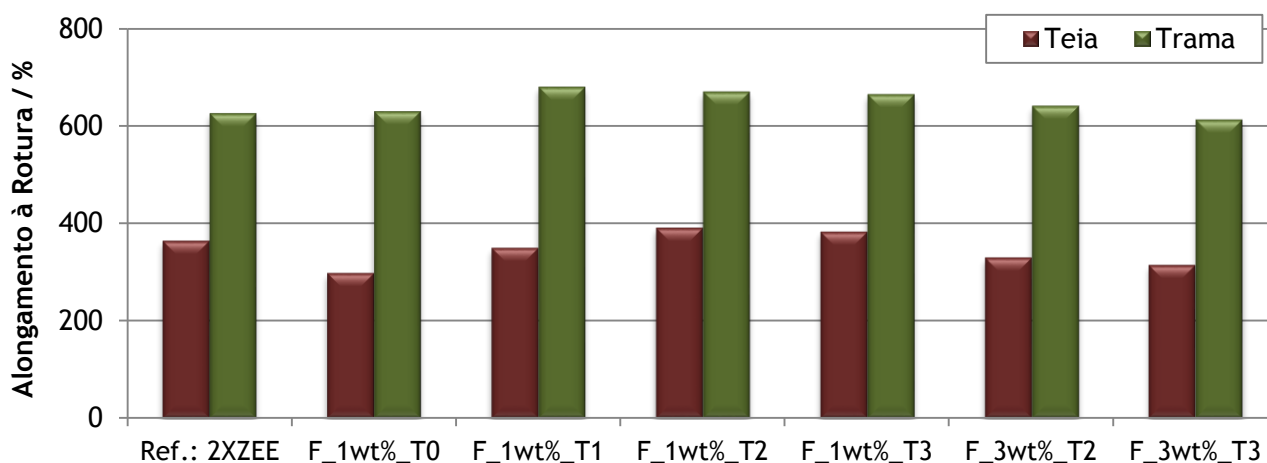


Figura 4.13 - Alongamento à rotura dos filmes da receita 2XZEE com kenaf, após tratamentos, no sentido teia e trama.

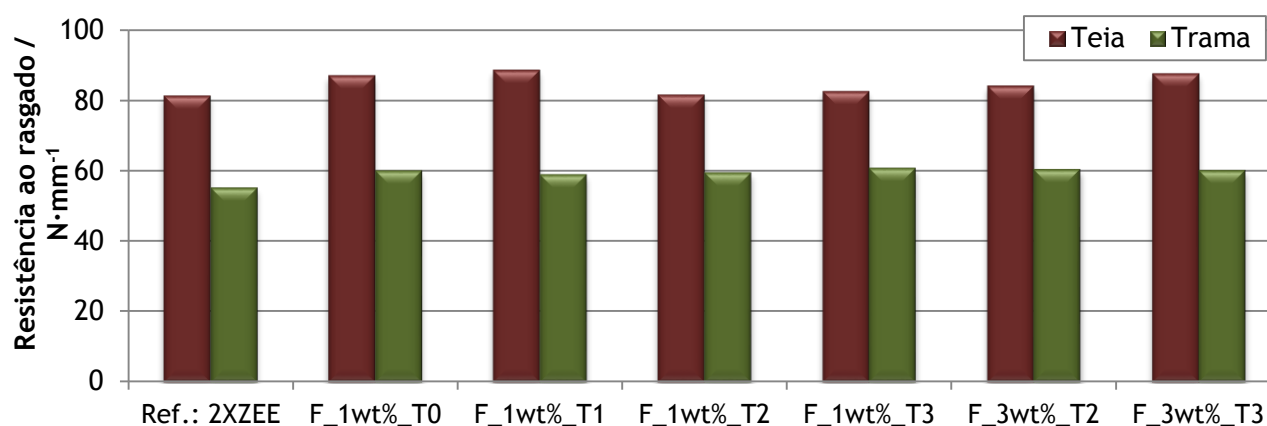


Figura 4.14 - Resistência ao rasgado dos filmes da receita 2XZEE com kenaf, após tratamentos, no sentido teia e trama.



Mesmo sem qualquer tratamento, a adição de 1 % em massa de fibra na matriz polimérica melhorou algumas propriedades mecânicas do filme, embora que ligeiramente. Este facto evidencia que a fibra teve uma boa adesão ao polímero utilizado. Ao contrário do que se esperava, os tratamentos das fibras não acarretaram melhorias significativas nas propriedades mecânicas dos compósitos. De um modo geral, o tratamento que evidenciou melhores resultados na incorporação de 1 % em massa de fibra foi Tratamento 1. No entanto, como já foi referido anteriormente, não foi possível obter um filme com 3 % em massa de fibra com o este tratamento, devido ao entrelaçamento das fibras. Os filmes F\_3wt%\_T2 e F\_3wt%\_T3 obtiveram uma diminuição nas propriedades mecânicas comparativamente aos filmes F\_1wt%\_T2 e F\_1wt%\_T3, apontando para uma fraca dispersão de 3 % em massa de fibras no seio do polímero.

Os filmes F\_3wt%\_T2 e F\_3wt%\_T3 foram moldados e os resultados são ilustrados na Figura 4.15. Os filmes compósitos mostraram resistir bem ao estiramento durante o ensaio, sem romperem.



Figura 4.15 - Moldagem por vácuo do filme F\_3wt%\_T2, à esquerda e F\_3wt%\_T3, à direita.

As fibras naturais absorvem elevadas quantidades de água, comprometendo a adesão fibra/matriz. Como um dos objetivos dos tratamentos químicos foi reduzir a hidrofilicidade da fibra, avaliou-se a eficácia dos tratamentos aplicados determinando a absorção de água dos diferentes filmes produzidos. Os resultados são apresentados na Figura 4.16. Os resultados evidenciam a capacidade de absorção de água do *kenaf*, visto que a adição de 1 % em massa de fibra aumenta significativamente a capacidade de absorção do filme polimérico. Os tratamentos químicos aplicados à fibra reduzem consideravelmente a absorção de água dos filmes poliméricos, sendo o Tratamento 2 o mais eficaz. Como seria de esperar, o aumento da concentração mássica de *kenaf* num filme de TPO resulta no aumento da capacidade de absorção de água do mesmo. No entanto, a incorporação de 3 % em massa de fibras tratadas resultou num filme polimérico que absorve menos água do que o filme com 1 % em massa de fibras sem tratamento



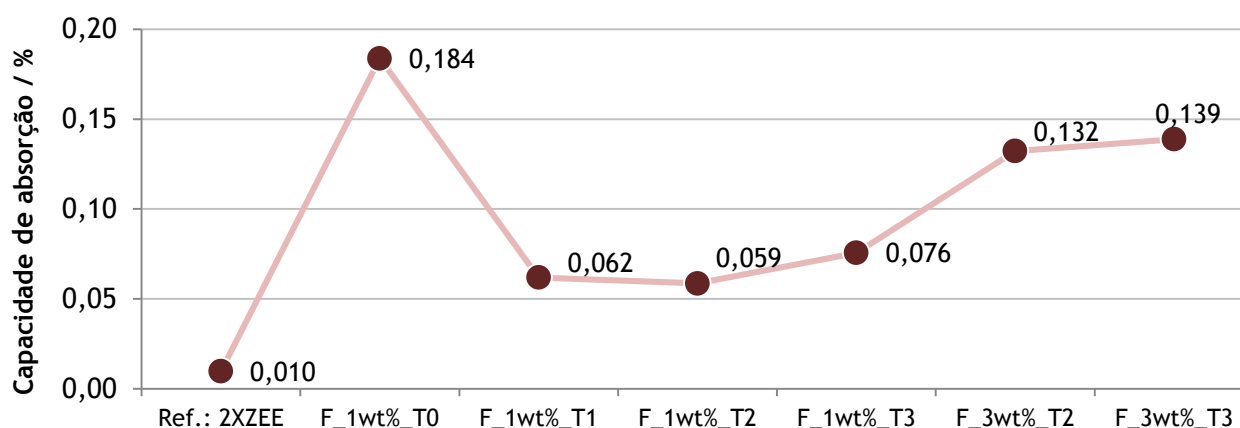
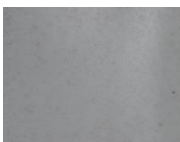

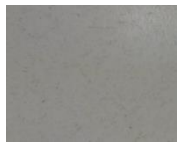
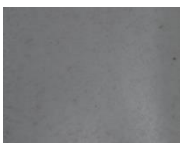




Figura 4.16 - Capacidade de absorção de água dos filmes de TPO com kenaf após os diferentes tratamentos.

### Introdução de *kenaf* pigmentado

Uma vez que a incorporação de cortiça pigmentada na matriz 2XZEE foi viável e resultou no melhoramento da qualidade do filme na solidez à luz e no envelhecimento térmico, decidiu-se aplicar o mesmo processo de pigmentação no *kenaf* e estudar os efeitos da sua incorporação na mesma matriz. A pigmentação do *kenaf* decorreu sem problemas e como tal, foram produzidos dois filmes poliméricos com a introdução em massa de 3 % da fibra pigmentada. Num deles procedeu-se à pigmentação do filme polimérico com introdução de 3 partes de pigmento. Procedeu-se à extrusão das misturas e os filmes obtidos são apresentados na Figuras A3.7 e A3.8 no Anexo 3. De seguida, avaliou-se o efeito da pigmentação da cortiça através do ensaio de envelhecimento térmico (TMG 147). Os resultados são apresentados na Tabela 4.8.

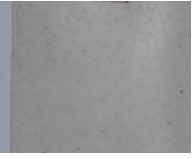


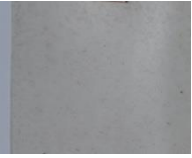





Tabela 4.8 - Ensaio de envelhecimento térmico (TMG 147) aos Filmes com incorporação em massa de 1 % de *kenaf* natural e *kenaf* pigmentado.

	1 % <i>kenaf</i>	1 % <i>kenaf</i> pigmentado	1 % <i>kenaf</i> pigmentado em filme pigmentado
Referência			
Após 240 h, 100 °C; Escala cinzentos (1-5); 5 melhor	 3-4 ( $\Delta E^* = 2,7$ )	 3-4 ( $\Delta E^* = 2,31$ )	 4-5 ( $\Delta E^* = 0,83$ )

A pigmentação da fibra diminui a diferença de cor, embora não seja de forma significativa. O pigmento do filme providencia um grau de alteração da cor satisfatório ao filme.

De seguida, procedeu-se ao ensaio de solidez à luz, nas condições da norma DIN EN ISO 20 105-A02 (empresa Mercedes). Os resultados estão organizados na Tabela 4.10.

**Tabela 4.9 - Resultados do ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02) aos filmes de TPO com 1 % em massa de kenaf natural e kenaf pigmentado.**

	1 % fibra	1 % fibra pigmentada	1 % fibra pigmentada em filme pigmentado
<b>Referência</b>			
<b>1 Ciclo - Escala azuis (5 - 7); 7 melhor</b>	 5-6	 6	 7
<b>3 Ciclos - Escala cinzentos (1 - 5); 5 melhor</b>	 2 ( $\Delta E^*=7,44$ )	 2 ( $\Delta E^*=6,78$ )	 4 ( $\Delta E^*=1,35$ )

Com a análise dos resultados verifica-se que a pigmentação da fibra melhora o comportamento do filme do filme na solidez à luz, embora que não seja significativamente. O filme da matriz 2XZEE com pigmento e 1 % em massa de *kenaf* pigmentado apresenta um grau de alteração da cor satisfatório após o ensaio de solidez à luz.

## 5 Conclusões

A presente dissertação de mestrado teve por base a incorporação de cortiça e de fibra de *kenaf* em revestimentos produzidos pela TMG Automotive, procurando encontrar soluções para superar as dificuldades encontradas.

A cortiça e o *kenaf* são suscetíveis de foto-degradação que origina a respetiva descoloração. Desta forma e em primeiro lugar foram estudadas diferentes estratégias de proteção da cortiça: revestimento com laca contendo HALS e absorvedores UV, introdução de uma pré-camada de Hitox® e a pigmentação da cortiça. Concluiu-se que o revestimento com uma laca contendo HALS e absorvedores UV e a introdução da pré-camada de Hitox® não providenciaram uma proteção da cortiça durante 250 h de exposição à radiação UV, através da avaliação da alteração de cor. Verificou-se, no entanto, que o uso de cortiça pré-descolorada minimiza a variação de cor. Dadas as limitações destas estratégias, optou-se por pigmentar granulado de cortiça e incorporá-lo em pasta de PVC. A incorporação do granulado no filme de PVC foi otimizada de forma a minimizar a migração do pigmento para a matriz polimérica. Verificou-se que o filme compósito de PVC, com uma incorporação em massa até 3 %, era suficientemente estável à foto-degradação. Este estudo permitiu concluir que a incorporação de granulado pigmentado de cortiça em polímero TPO (formulação 2XZEE) deveria originar um filme extrudido estável à luz. Esta tese foi, de facto, verificada para incorporações em massa de granulado de cortiça de 3 %.

Da incorporação do granulado de cortiça em TPO, resultaram filmes compósitos com quantidades entre 1 % e 20 % em massa, com interesse estético e funcional. A secagem prévia da cortiça (12 h a 80 °C) é essencial na eliminação de bolhas de ar e no aumento do comportamento mecânico do material. Conclui-se que a inclusão de uma quantidade inferior ou igual a 3 % em massa de cortiça no polímero não prejudica o comportamento mecânico do mesmo. Os filmes compósitos com quantidades de cortiça superiores exibem um pior desempenho mecânico, embora sejam processáveis durante o processo de moldagem. Verificou-se que os filmes compósitos produzidos apresentaram cheiro incomodativo. Concluiu-se, no entanto, que a extrusão a temperaturas inferiores a 160 °C resultou num cheiro não incomodativo, sendo para isso necessária a utilização de um polímero com um ponto de fusão inferior ao utilizado, de forma a ser processável.

Relativamente às fibras de *kenaf*, foram investigados diferentes tratamentos de modificação química com o objetivo de reduzir a hidrofiliabilidade da fibra e aumentar a dispersão e compatibilidade da mesma com a matriz polimérica. Conclui-se que o tratamento 1 melhorou o comportamento mecânico do compósito com 1 % em massa, embora não tenha melhorado a

dispersão da fibra no polímero. Por sua vez, os tratamentos 2 e 3 aumentaram a dispersão, tendo sido possível a inclusão de 3 % em massa de fibra na matriz polimérica. Todos os filmes compósitos resistiram ao estiramento durante a moldagem, sem romperem. Os tratamentos químicos diminuíram a absorção de água pelas fibras nos filmes de TPO. Por último, concluiu-se que a pigmentação das fibras melhora a resistência térmica e a solidez à luz dos filmes compósitos.

## **5.1 Outros trabalhos realizados**

Durante o estágio testou-se a incorporação de *masterbatch* de madeira na matriz polimérica 2XAKJ, bem como se deu início ao estudo dos filmes poliméricos obtidos. Foram também produzidas amostras com diferentes conceitos de inclusão de cortiça, de *kenaf* e de madeira para apresentação a clientes, nomeadamente a BMW e Yanfeng.

Foram ainda realizadas as seguintes reuniões:

- Reunião com a Michelman para discussão sobre os resultados obtidos com a utilização do Hitox®. Da reunião resultou o envio de novos pigmentos em base solvente, que são normalmente utilizados na coloração de madeira. Os pigmentos serão testados na proteção da cortiça contra a radiação UV.
- Iniciou-se o contacto com a Fibrenamics, plataforma internacional de desenvolvimento de materiais e produtos inovadores com base em fibras, para futura parceria com a TMG Automotive na inclusão de fibras naturais nos produtos da Empresa.

Das reuniões realizadas, foi possível obter informações importantes para o desenvolvimento do trabalho.

## **5.2 Limitações e trabalho futuro**

A principal limitação encontrada no trabalho realizado foi o fator tempo, uma vez que seria importante explorar com maior profundidade algumas das estratégias propostas para a proteção da cortiça contra o efeito da radiação UV. Seria também importante procurar otimizar os tratamentos de modificação de superfície explorados nas fibras naturais e testar a incorporação de uma quantidade superior de fibra. A utilização dos equipamentos disponíveis na TMG Automotive foi muitas vezes limitada, quer em tempo, quer em número de amostras testadas, devido à regular utilização dos mesmos. Quanto ao trabalho futuro, relativamente à inclusão da cortiça, propõe-se:

- Testar outras alternativas de UVAS e HALS, como por exemplo o HALS Lignostab 1198, da BASF, designado especificamente para proteger a lenhina da foto-oxidação;
- Testar a pigmentação das lacas com os pigmentos enviados pela Michelman;

- Estudar um pigmento com maior adesão à cortiça para implementar no processo de pigmentação dos grânulos de cortiça.
- Extrusão da Cortiça 1 numa receita com um ponto de fusão inferior ao da receita 2XZEE, e estudo do comportamento mecânico do filme.

Quanto às fibras naturais, propõe-se:

- Otimizar os tratamentos químicos, no sentido de determinar as condições ótimas (concentração e tempo).
- Testar a inclusão de uma quantidade superior de fibra após os tratamentos de modificação de superfície.
- Estudar a pigmentação do *kenaf* em simultâneo com os tratamentos químicos.

### **5.3 Apreciação final**

A realização da dissertação foi importante porque permitiu o contacto com a empresa e conhecer, de um modo geral, o funcionamento da indústria. Permitiu a aquisição de conhecimentos na área dos polímeros e processos de produção de diferentes materiais poliméricos. Possibilitou a aquisição de conhecimentos do setor automóvel quanto aos testes e ensaios para o controlo de qualidade dos produtos. Permitiu também o aprofundamento do conhecimento de técnicas de caracterização como por exemplo o FT-IR e SEM.

## Referências

- [1] DATAFIRST, (2015), *A brief overview of the automotive industry*, [Online], disponível em: <http://www.datacar.com/en/a-brief-overview-of-the-automotive-industry/>, acessado a 30 de dezembro de 2015.
- [2] ACEA - European Automobile Manufacturers Association, (2015), *Facts about the Automobile Industry*, [Online], disponível em: <http://www.acea.be/automobile-industry/facts-about-the-industry>, acessado a 30 dezembro 2015.
- [3] ACEA - European Automobile Manufacturers Association, (2015), *Passenger cars production*, (2015), [Online], disponível em: <http://www.acea.be/statistics/tag/category/passenger-cars-production>, acessado a 30 de dezembro de 2015.
- [4] ENEL - Estratégia Nacional de Investigação e Inovação para uma Especialização, “Diagnóstico de Apoio às Jornadas de Reflexão Estratégica: Automóvel, Aeronautica e Espaço”, (2014), [Documento], disponível em: [https://www.fct.pt/esp\\_inteligente/docs/Mobilidade\\_ENEI\\_Evora.pdf](https://www.fct.pt/esp_inteligente/docs/Mobilidade_ENEI_Evora.pdf), acessado a 28 de dezembro de 2015.
- [5] ACAP - Associação Automóvel de Portugal, *Mercado Automóvel Nacional em 2014*, [Online], disponível em: <http://www.acap.pt/pt/noticia/2521/mercado-automovel-nacional-em-2014-ano-de-2014-fecha-com-crescimento-de-361/>, acessado a 28 de dezembro de 2015.
- [6] European Federation for Transport and Environment (T&E), “An analysis of carmaker progress towards EU CO2 targets”, (2015), [Documento], 10ª edição, Brussels: Jos Dings, 2015., disponível em: [http://www.transportenvironment.org/sites/te/files/2015\\_TE\\_cars\\_CO2\\_report\\_FINAL.pdf](http://www.transportenvironment.org/sites/te/files/2015_TE_cars_CO2_report_FINAL.pdf), acessado a 28 de dezembro de 2015
- [7] Australian Government Climate Change Authority, *Policies for reducing light vehicle emissions*, [Online], disponível em: <http://www.climatechangeauthority.gov.au/reviews/light-vehicle-emissions-standards-australia/policies-reducing-light-vehicle-emissions>, acessado em 30 de dezembro de 2015.
- [8] R. M. Kozłowski, *Handbook of natural fibres - Processing and applications*, Philadelphia, USA: Woodhead Publishing Limited, 2012. Vol. 2.
- [9] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering - An Introduction*, 7th edition, John Wiley & Sons, 2007.
- [10] iReach, *Global Natural Fiber Composites Market 2014-2019: Trends, Forecast, and Opportunity Analysis*, [Online], disponível em: <http://www.ireachcontent.com/news-releases/lucintel-estimates-the-natural-fiber-composites-market-to-grow-with-a-cagr-of-112-over-the-next-five-years-with-europe-representing-more-than-50-of-the-global-market-in-2019-274747911.html>, acessado a 11 de dezembro de 2015.
- [11] I. Schmiedel, G. S. Barfuss, D. T. Nickel, e L. Pfeufer, “Use of Visible Natural Fibres”, *ATZ*, Vol. 116, pp. 20-23.
- [12] R. M. Kozłowski, *Handbook of natural fibres - Types, properties and factors affecting breeding and cultivation*. Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2012, Vol. 1.

- [13] B. C. S. FIMMM e A. Rosemaund, *Industrial Fibres: Recent and Current Developments, Proceedings of the Symposium on Natural Fibers*, pp. 71-82.
- [14] C. Cramez, “Composição e modificação de polímeros”, Documentação das aulas, Universidade do Minho, Guimarães, 2012/2013.
- [15] C. Lima, “Polímeros e Materiais Poliméricos”, Manual para o professor, [Documento], disponível em: <http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual%20Pol%20A1meros%20e%20Materiais%20polimericos%20NV.pdf>, acedido a 9 de janeiro de 2016.
- [16] J. Holbery e D. Houston, “Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications”, *JOM*, pp. 80-86, 2006.
- [17] S. Silva, M. Sabino, E. Fernandes, V. Correlo e L. Boesel, “Cork: properties, capabilities and applications”, *International Materials Reviews*, vol. 50, pp. 345-365, 2005.
- [18] Corticeira Amorim, “A arte da cortiça,” 2ª Edição, Porto, 2014.
- [19] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. F. Mano e R. L. Reis, “Cork-polymer biocomposites: Mechanical, structural and thermal properties”, *Materials and Design*, vol. 82, pp. 282-289, 2015.
- [20] M. A. Fortes, M. E. Rosa e H. Pereira, “A cortiça”, Instituto Superior Técnico, 2004.
- [21] M. E. Rosa e M. A. Fortes, “Temperature-induced Alterations of the Structure and Mechanical Properties of Cork”, *Materials Science and Engineering*, vol. 100, pp. 69-78, 1987.
- [22] L. S. Liu, J. Gaoa, H. Guoa, Y. Chena, Q. Chengd e B. K. Via, “Surface photo-discoloration and degradation of dyed wood veneer exposed to different wavelengths of artificial light”, *Applied Surface Science*, vol. 331, pp. 353-361, 2015.
- [23] A. K. Mohanty, M. Misra e L. T. Drzal, *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group, 2005.
- [24] T. Gurunathan, S. Mohanty e S. K. Nayak, “A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives”, *Composites: Part A*, vol. 77, pp. 1-25, 2015.
- [25] E. Akubueze, C. Ezeanyanoso, E. Orekoya, D. Akinboade, F. Oni, S. Muniru e C. Igwe, “Kenaf Fibre (*Hibiscus cannabinus* L.): A Viable Alternative to Jute Fibre (*Corchorus* genus) for Agro-Sack Production in Nigeria”, *World Journal of Agricultural Sciences*, vol. 10, no. 6, pp. 308-313, 2014.
- [26] H. S. C. M. K. P. Furqan Ahmad, “A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties”, *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 300, pp. 10-24, 2015.
- [27] C. K. Hong, N. Kim, S. L. Kang, C. Nah, Y. Lee, B. Cho e J. Ahn, “Mechanical properties of maleic anhydride-treated jute fibre/polypropylene composites”, *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 37, no. 7, pp. 325-330, 2008.

- [28] X. Li, L. G. Tabil e S. Panigrahi, “Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in NaturalFiber-Reinforced Composites: A Review”, *J Polym Environ*, vol. 15, no. 15, pp. 25-33, 2007.
- [29] K. Joseph, S. Thomast e C. Pavithran, “Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites”, *Polymer*, vol. 37, no. 23, pp. 5139-5149, 1996.
- [30] Basf, “Coatings that stay looking good - Basf performance additives”, [Online], disponível em: [https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/load/fid620238/low\\_EDC\\_2811\\_e\\_BR\\_Performance\\_Additives\\_Ciba\\_korr\\_X3.pdf](https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/load/fid620238/low_EDC_2811_e_BR_Performance_Additives_Ciba_korr_X3.pdf), acessado a 2 de novembro de 2015.
- [31] G. Wypych, “Mechanisms of UV Stabilization”, em *Handbook of UV Degradation and Stabilization*, 2ª edição, Toronto, Canada: ChemTec Publishing, 2015, ch.3, pp. 38-63.
- [32] H. Sousa, “Inclusão de materiais Bio nos interiores automóveis”, Dissertação de Mestrado, FEUP, Porto, 2015.
- [33] A. M. Edeerozey, H. M. Akil, A. Azhar e M. Z. Ariffin, “Chemical modification of kenaf fibers”, *Materials Letters*, vol. 61, pp. 2023-2025, 2007.
- [34] P. K. Janusz Datta, e P. Kopczynska, “Effect of kenaf fibre modification on morphology and mechanical properties of thermoplastic polyurethane materials”, *Industrial Crops and Products*, vol. 74, no. 7, pp. 566-567, 2015.
- [35] C. K. Hong, N. Kim, S. L. Kang, C. Nah, Y.-S. Lee, B.-H. Cho e J.-H. Ahn, “Mechanical properties of maleic anhydride treated jute fibre/polypropylene composites”, *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 37, pp. 325-330, 2008.
- [36] Datacolor, (2008), “Color Differences & Tolerances. Commercial Color Acceptability”, [Documento], disponível em: <http://industrial.datacolor.com/support/wp-content/uploads/2013/01/Color-Differences-Tolerances.pdf>, acessado a 2 de dezembro de 2015.
- [37] Pantone, (2015), “Tolerancing in Flexo and Offset Printing”, [Online], disponível em: <http://blog.xrite.com/tolerancing-in-flexo-and-offset-printing/>, acessado a 2 de dezembro de 2015.
- [38] NP EN ISSO 105-A05 1998, “Têxteis, Solidez dos Tintos, “Parte A05: Método para a avaliação instrumental da alteração da cor para determinação do índice da escala de cinzentos””, 1997.
- [39] A. Mendes, “Inclusão de cortiça e fibras naturais no interior automóvel”, Dissertação de Mestrado, FEUP, Porto, 2015.
- [40] M. Bastos, “Química Orgânica I”, Documentação Teórica, Departamento de Engenharia Química, FEUP, Porto, 2011/2012.
- [41] M. Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J. Bonnet, A. Smith, R. Guinebretiere, “Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres”, *Composites: Part A*, vol. 39, pp. 514-522, 2008.



## Anexos 1 Proteção da cortiça da foto-oxidação

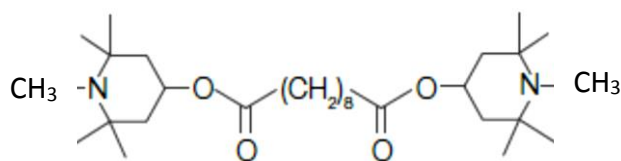


Figura A1.1 - Estrutura do HALS N-alkilo.

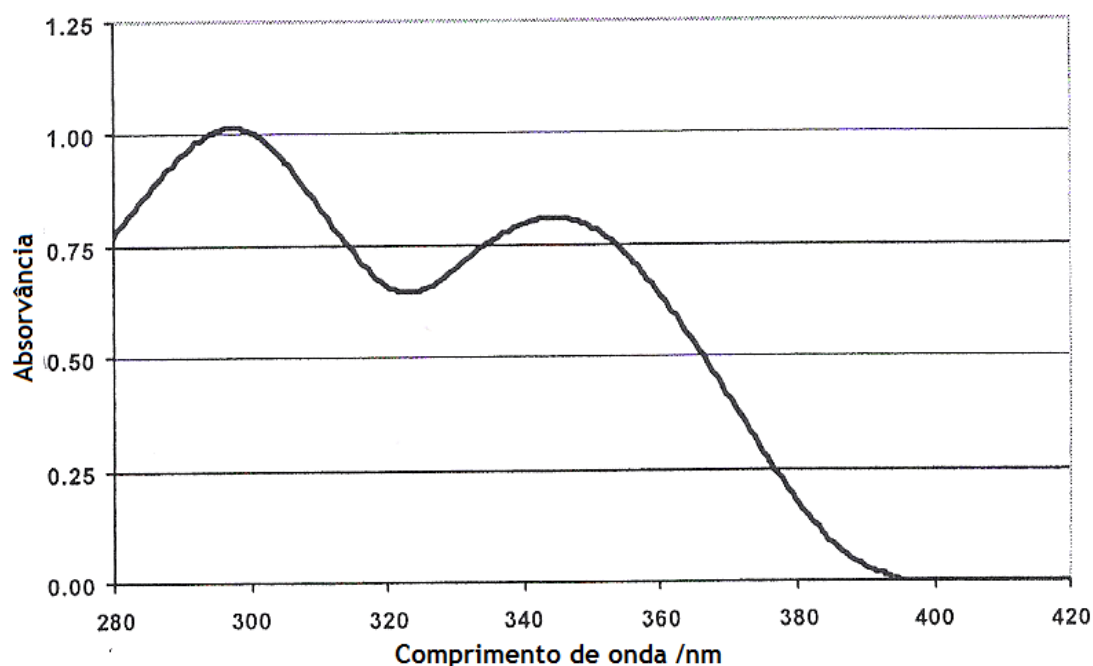


Figura A1.2 - Espectro de absorção na região UV do BTZ.

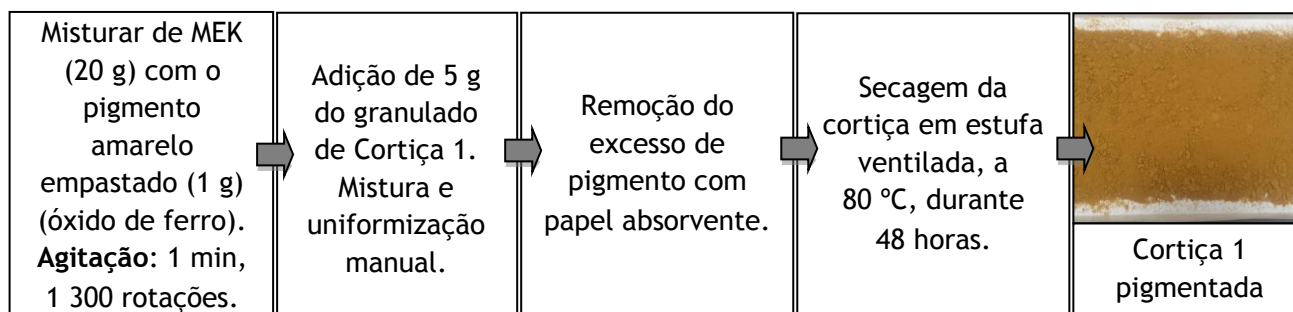


Figura A1.3 - Processo de pigmentação da Cortiça 1 (adaptado de [32]).

Tabela A1.1 - Estudo da interação da cortiça com os diferentes componentes da pasta de PVC 2PLDB. (A - Cortiça 1; B - Cortiça 1 pigmentada).

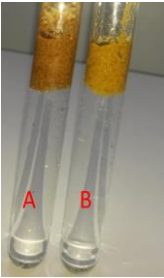
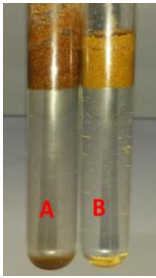
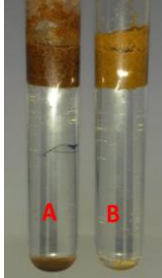
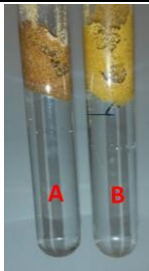
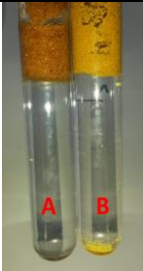
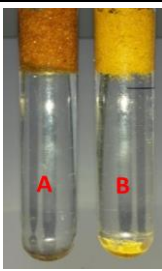

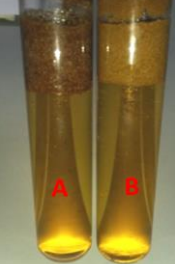
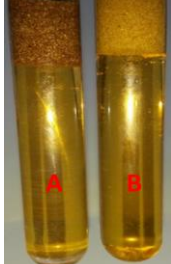

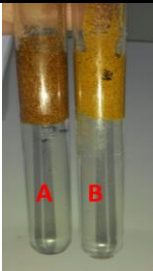


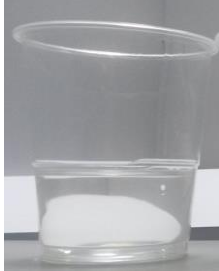
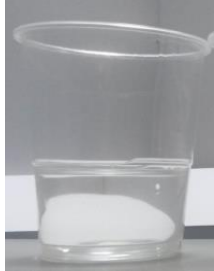


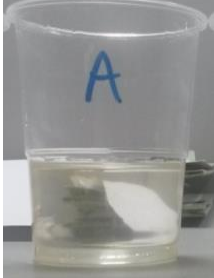


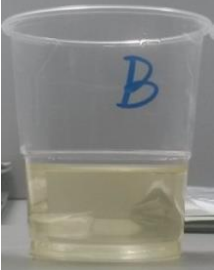



		Instante / horas		
		0	3	24
Plastificante				
		Nenhuma alteração.	Não há alteração da cor; Depósito de partículas no fundo do tubo.	Não há alteração da cor; Depósito de partículas no fundo do tubo.
Estabilizante 1				
		Nenhuma alteração.	Não há alteração da cor; Depósito de partículas no fundo do tubo.	Não há alteração da cor; Depósito de partículas no fundo do tubo.
Estabilizante 2				
		Nenhuma alteração.	Não há alteração da cor; Depósito de partículas no fundo do tubo.	Não há alteração da cor; Depósito de partículas no fundo do tubo.
Estabilizante 3				
		Nenhuma alteração.	Não há alteração da cor; Depósito de partículas no fundo do tubo.	Não há alteração da cor; Depósito de partículas no fundo do tubo.

Tabela A1.2 - Estudo da influência da velocidade de agitação na mistura da Cortiça 1 com a pasta 2PLDB.

		Instante / horas		
		0	8	24 (após filtração)
Referência (Plastificante)				
Cortiça 1 pigmentada + Plastificante	Mistura A: 1 min; Manual			
	Mistura B: 1 min; 1 000 rpm			
	Mistura C: 5 min; 1 300 rpm			



*Figura A1.4 - Fotografia obtida por microscopia ótica do filme de PVC com 3 % em massa de Cortiça 1 (Ampliação 2 ×).*

## Anexos 2 Inclusão de cortiça nos revestimentos TMG

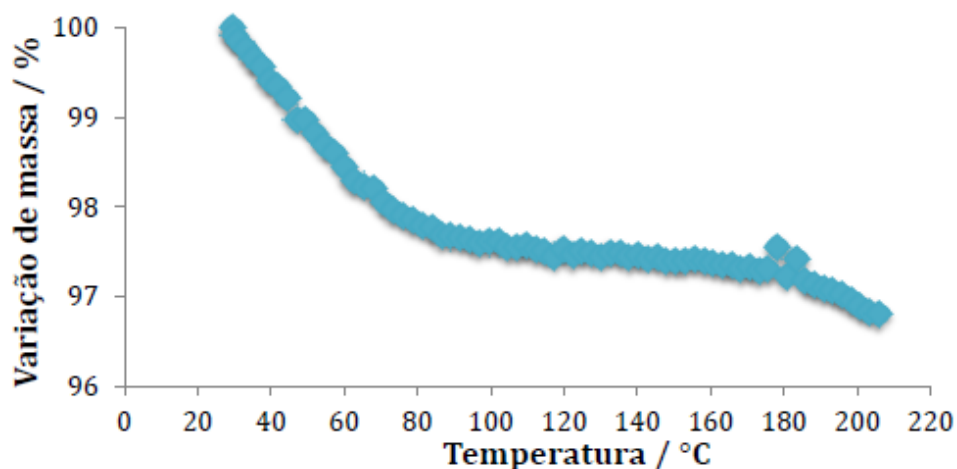


Figura A2.1 - Análise termogravimétrica da Cortiça 1 (extraído de [39]).



Figura A2.2 - Filme obtido por extrusão da matriz 2XZEE com 1 % em massa de Cortiça 1.





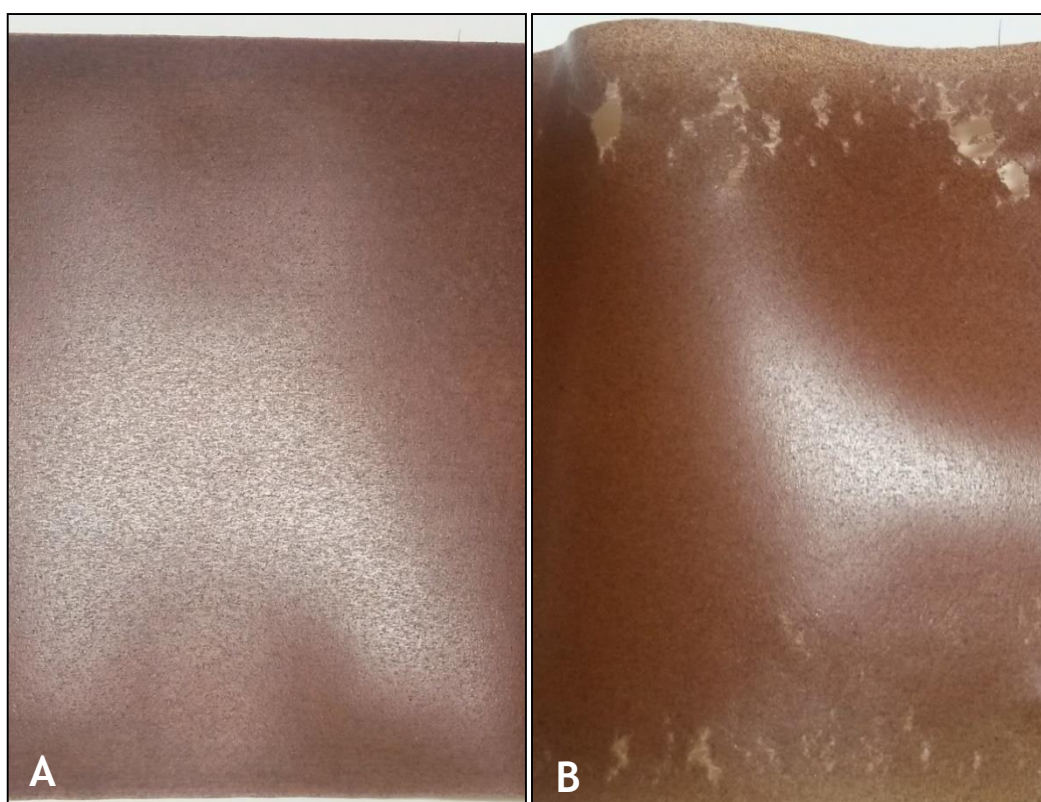
*Figura A2.3 - Filme obtido por extrusão da matriz 2XZEE com 3 % em massa de Cortiça 1.*



*Figura A2.4 - Filme obtido por extrusão da matriz 2XZEE com 6 % em massa de Cortiça 1.*



*Figura A2.5 - Filme obtido por extrusão da matriz 2XZEE com 10 % em massa de Cortiça 1.*



*Figura A2.6 - Filme obtido por extrusão da matriz 2XZEE com 20 % em massa de Cortiça 1.  
(A- Extrusão inicial; B- Extrusão Final).*





Figura A2.7 - Mistura (saturada) da matriz 2XZEE com 20 % em massa de Cortiça 1.

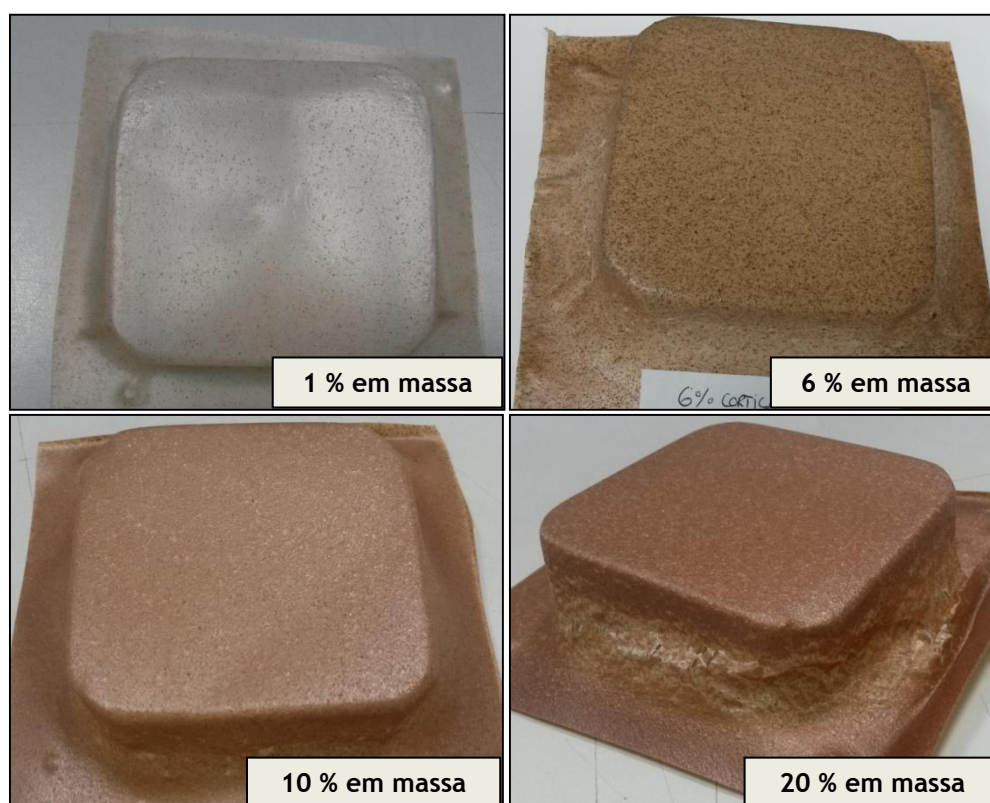










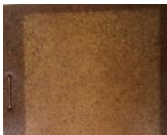










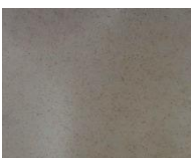

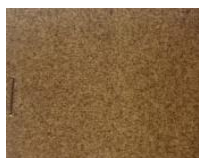
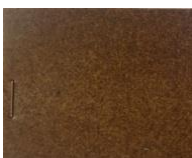

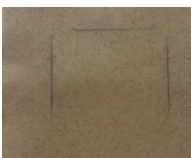



Figura A2.8 - Moldagem por vácuo dos filmes de TPO com 1 % , 6 % , 10 % e 20 % em massa de Cortiça 1.



**Tabela A2.1 - Resultados do ensaio de solidez à luz (DIN EN ISO 20 105-A02 nas condições da Mercedes) dos Filmes de TPO com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1.**

	2XZEE	1 % cortiça	3 % cortiça	6 % cortiça	10 % cortiça	20 % cortiça
<b>Referência</b>						
<b>1 Ciclo - Escala azuis(5 - 7); 7 melhor</b>	 5-6	 5	 5	 5	 5	 5
<b>3 Ciclos - Escala cinzentos (1 - 5); 5 melhor</b>	 2 ( $\Delta E^*=8,16$ )	 1 ( $\Delta E^*=15,69$ )	 1 ( $\Delta E^*=24,22$ )	 1 ( $\Delta E^*=29,01$ )	 1 ( $\Delta E^*=31,19$ )	 1 ( $\Delta E^*=30,23$ )

**Tabela A2.2 - Ensaio de envelhecimento térmico (TMG 147, 240 horas a 100 °C) dos Filmes de TPO com diferentes concentrações mássicas de Cortiça 1.**

	2XZEE	1 % cortiça	3 % cortiça	6 % cortiça	10 % cortiça
<b>Referência</b>					
<b>Após 240 h, 100 °C Escala cinzentos (1-5); 5- melhor</b>	 4 ( $\Delta E^*= 2,04$ )	 3 ( $\Delta E^*= 3,56$ )	 3 ( $\Delta E^*=4,06$ )	 2-3 ( $\Delta E^*= 5,27$ )	 2-3 ( $\Delta E^*=5,93$ )



*Figura A2.9 - Filme de matriz 2XZEE com 3 % em massa de cortiça pigmentada.*



*Figura A2.10 - Filme pigmentado de matriz 2XZEE com 3 % em massa de cortiça pigmentada.*

## Anexos 3 Inclusão de *kenaf* nos revestimentos TMG

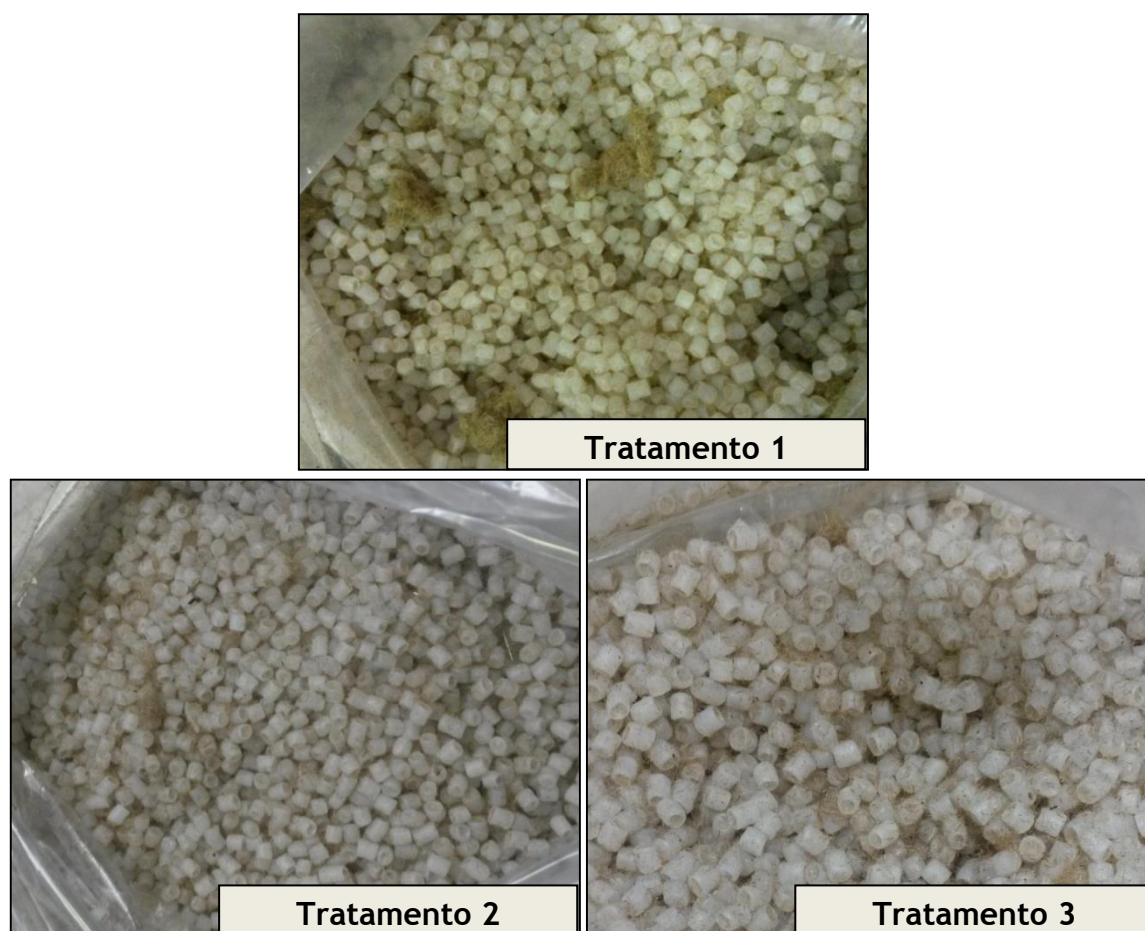


Figura A3.1 - Moldagem por vácuo do filme da matriz 2XAKJ com 6 % em massa de *kenaf* (extraído de [39]).

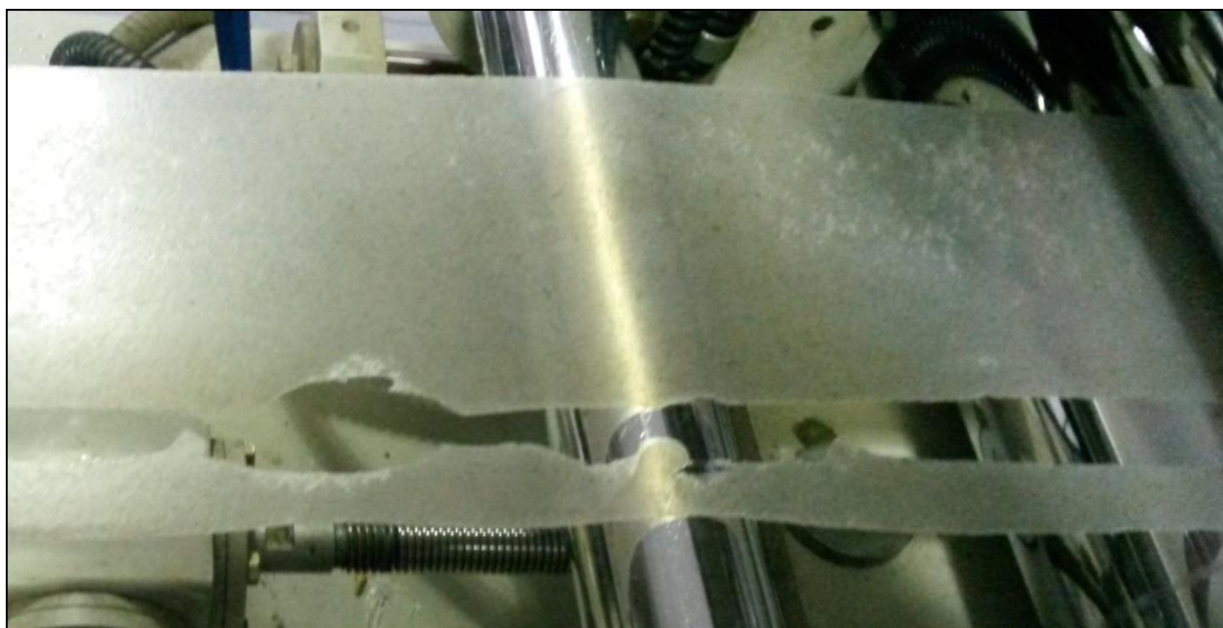


Figura A3.2 - Fibras após os diferentes tratamentos, em comparação com as fibras sem tratamento.





*Figura A3.3 - Mistura da matriz 2XZEE com 3 % em massa de fibra de kenaf após os diferentes tratamentos.*



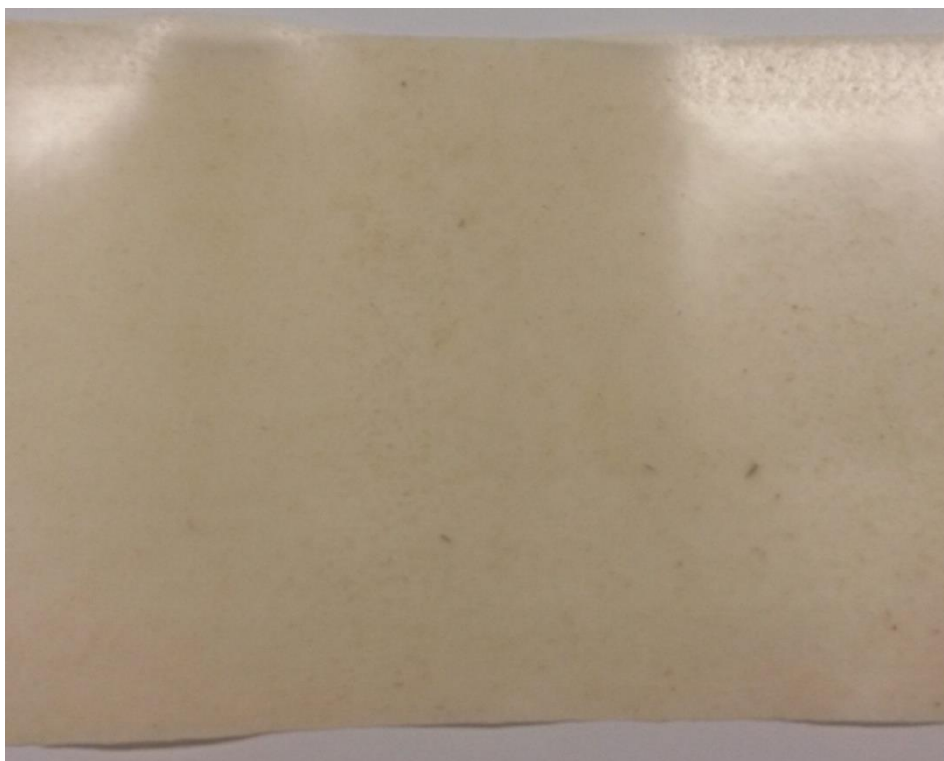
*Figura A3.4 - Filme rasgado durante a extrusão do filme de matriz 2XZEE com 3 % em massa de kenaf, após Tratamento 1.*



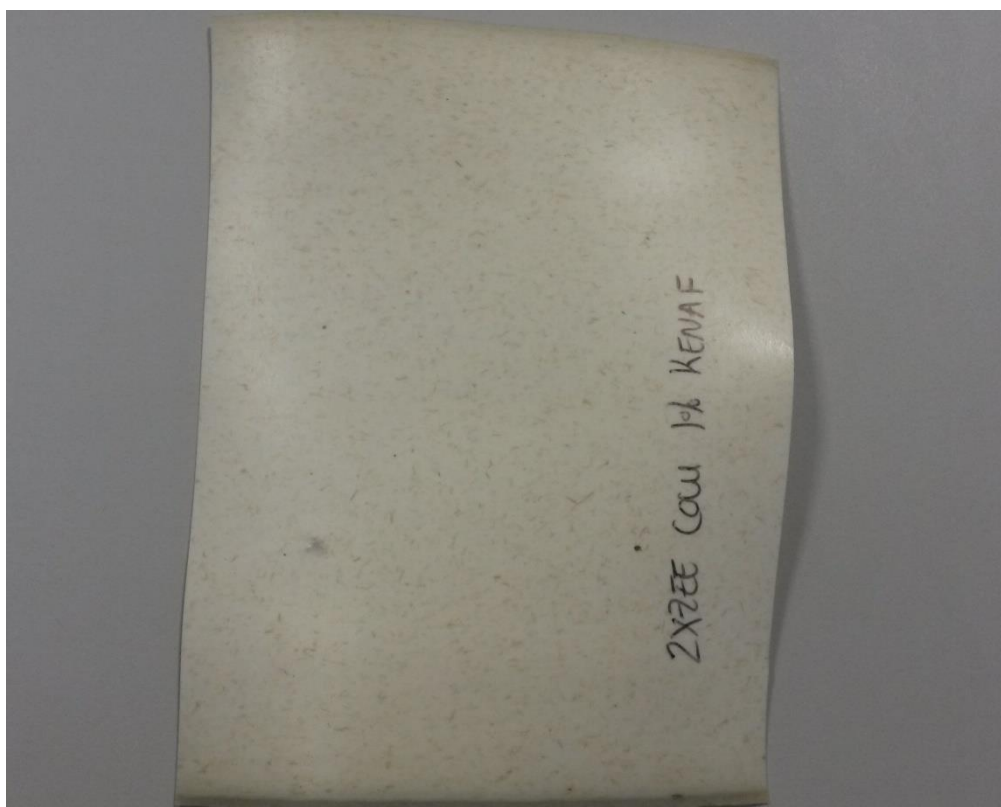
*Figura A3.5 - Filme compósito de matriz 2XZEE com 3 % em massa de kenaf, após o Tratamento 2.*



*Figura A3.6 - Filme compósito de matriz 2XZEE com 3 % em massa de kenaf, após o Tratamento 3.*



*Figura A3.7 - Filme composto de matriz 2XZEE com 1 % em massa de kenaf pigmentado.*



*Figura A3.8 - Filme composto de matriz 2XZEE pigmentado com 1 % em massa de kenaf pigmentado.*



## Anexos 4 Análise FT-IR

Como foi referido no estado da arte, a fibra da *kenaf* é constituída por celulose (45 % em massa), hemicelulose (21,5 % em massa), lenhina (8 % até 13 % em massa), pectinas (0,6 % em massa) e ceras (0,8 % em massa). A estrutura dos principais componentes químicos da fibra é apresentada na Figura A4.1.

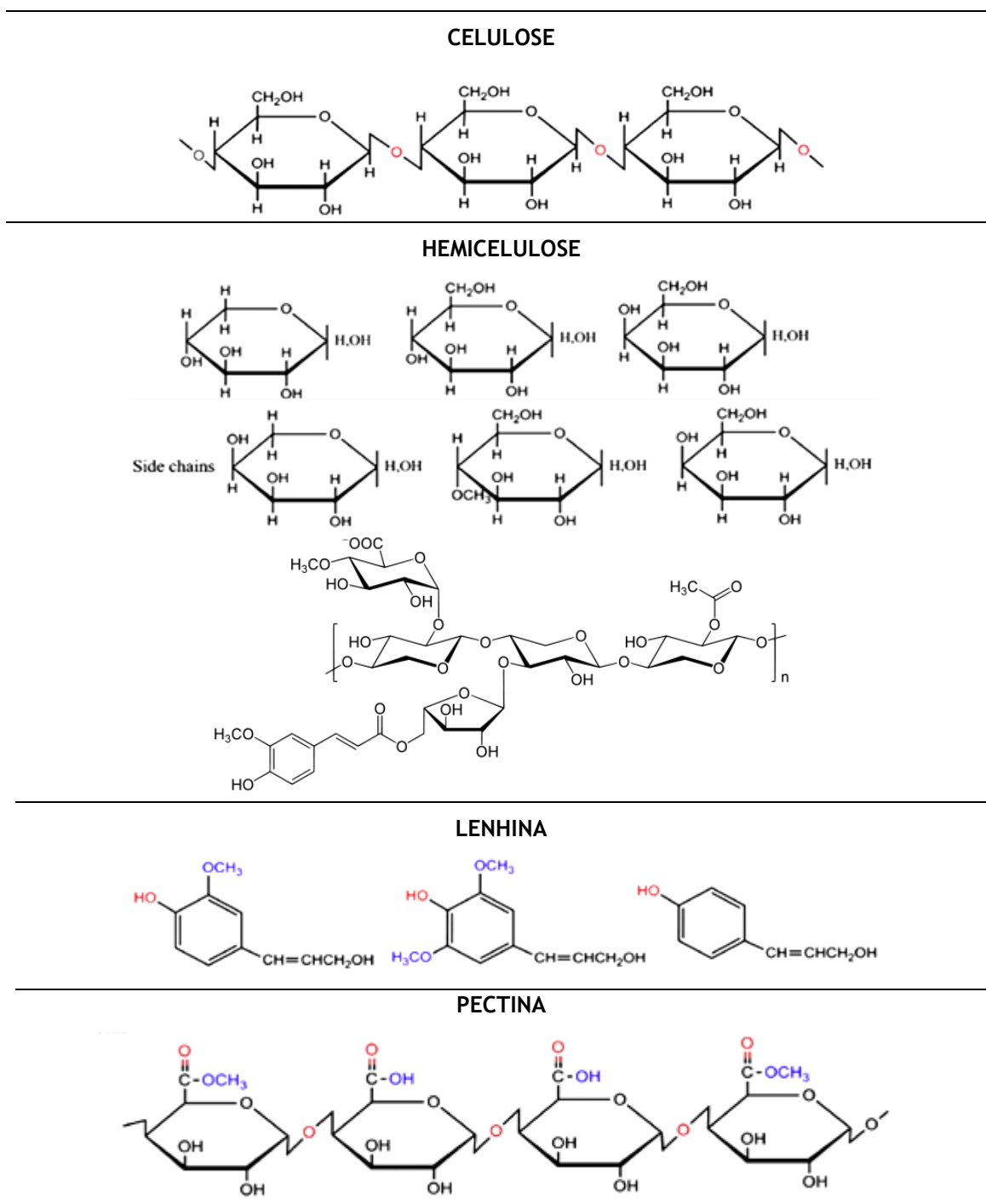


Figura A4.1 - Estrutura dos principais componentes químicos da fibra de kenaf (adaptado de [41]).

Na Figura A4.2 são apresentados os espectros da transmitância das fibras antes e após o Tratamento 1. As fibras apresentam diferenças na intensidade de sinal em determinadas bandas, pelo que se determinou a área das bandas mais importantes nos dois espectros - Figura A4.3 e A4.4. Na Tabela A4.1 são sumarizadas as principais bandas das fibras de *kenaf* e o respetivo grupo que representam, bem como o constituinte do qual fazem parte.

*Tabela A4.1 - Principais bandas do espectro de transmitância das fibras de kenaf.*

Comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )	Vibração	Constituinte químico
3680-3000	-OH (álcoois e fenóis)	Lenhina
3000-2750	-CH <sub>2</sub> e -CH <sub>3</sub>	Pectina, hemicelulose, celulose e lenhina
1728	C=O (éster)	Pectina e hemicelulose
1640	C=C (alcenos)	Hemicelulose e lenhina
1368	COO <sup>-</sup> (sais de ácidos carboxílicos)	Hemicelulose
1239	C-O-C (éster e éter)	Pectina, hemicelulose, celulose
1025	CH-OH (álcoois cíclicos)	Pectina, hemicelulose, celulose
	CH <sub>2</sub> -OH (álcoois primários)	Hemicelulose, lenhina, celulose



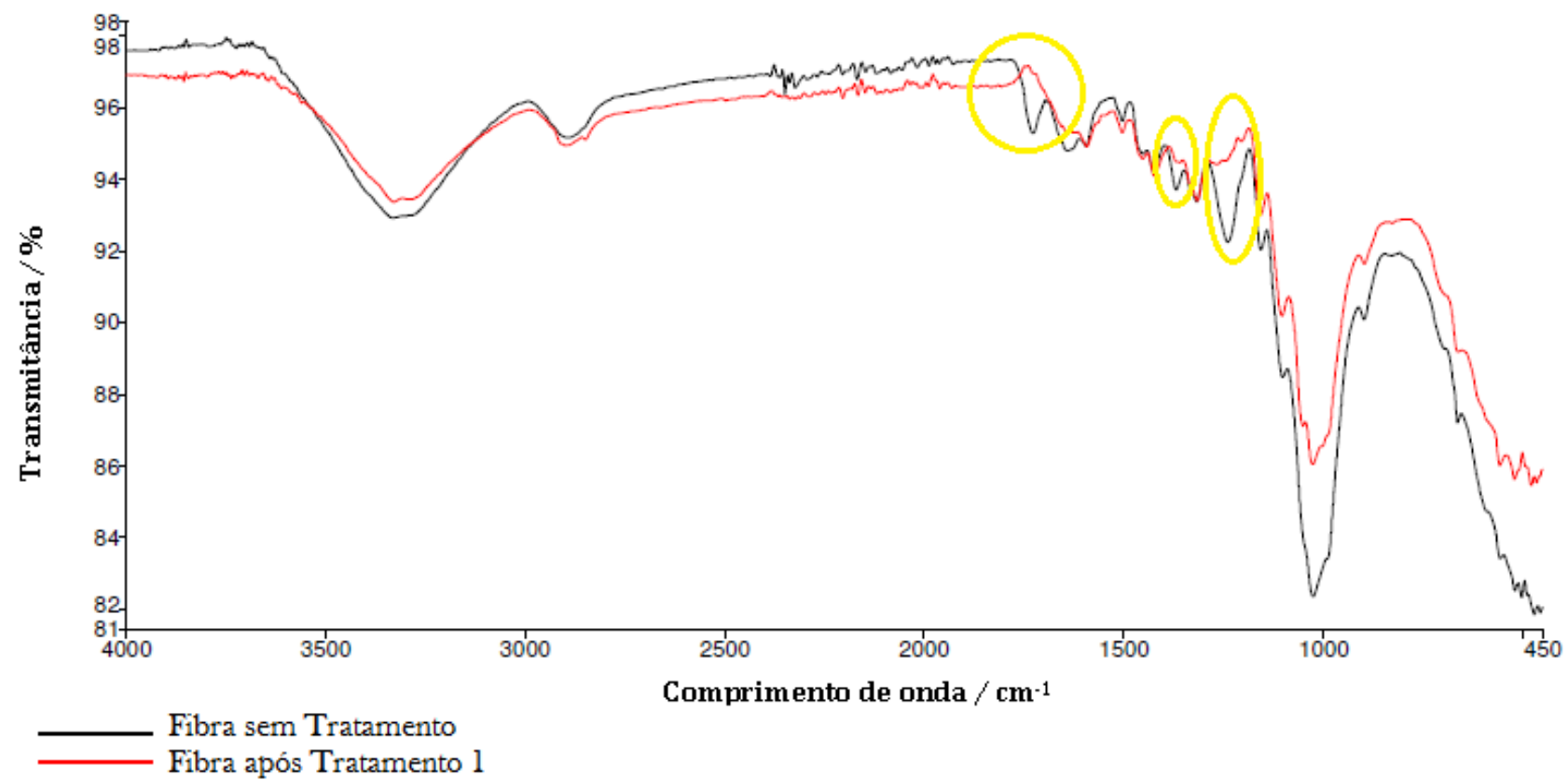


Figura A4.2 - Espectros de transmitância das fibras sem Tratamento e após o Tratamento 1.

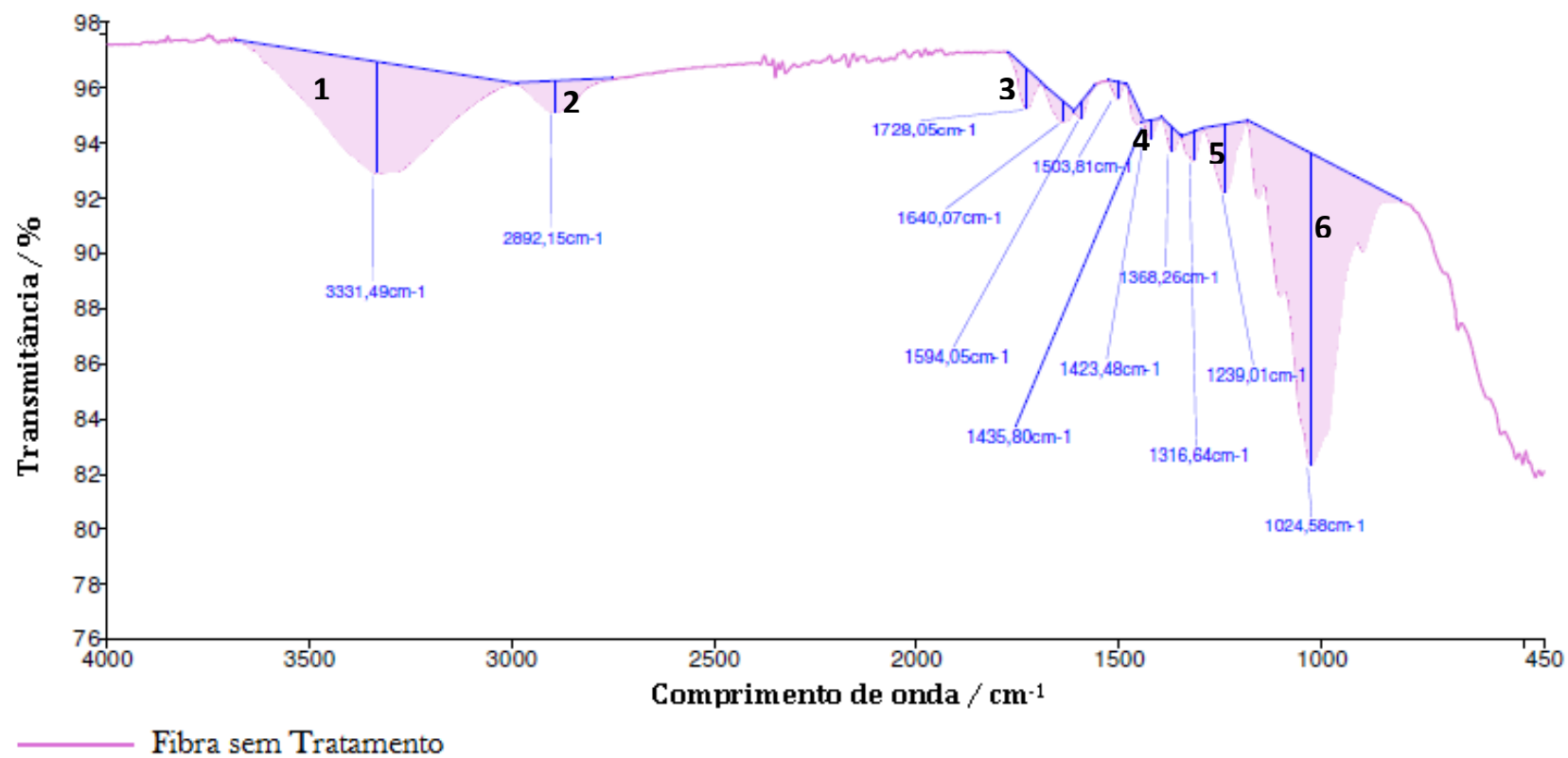


Figura A4.3 - Espectro de transmitância das fibras sem Tratamento.

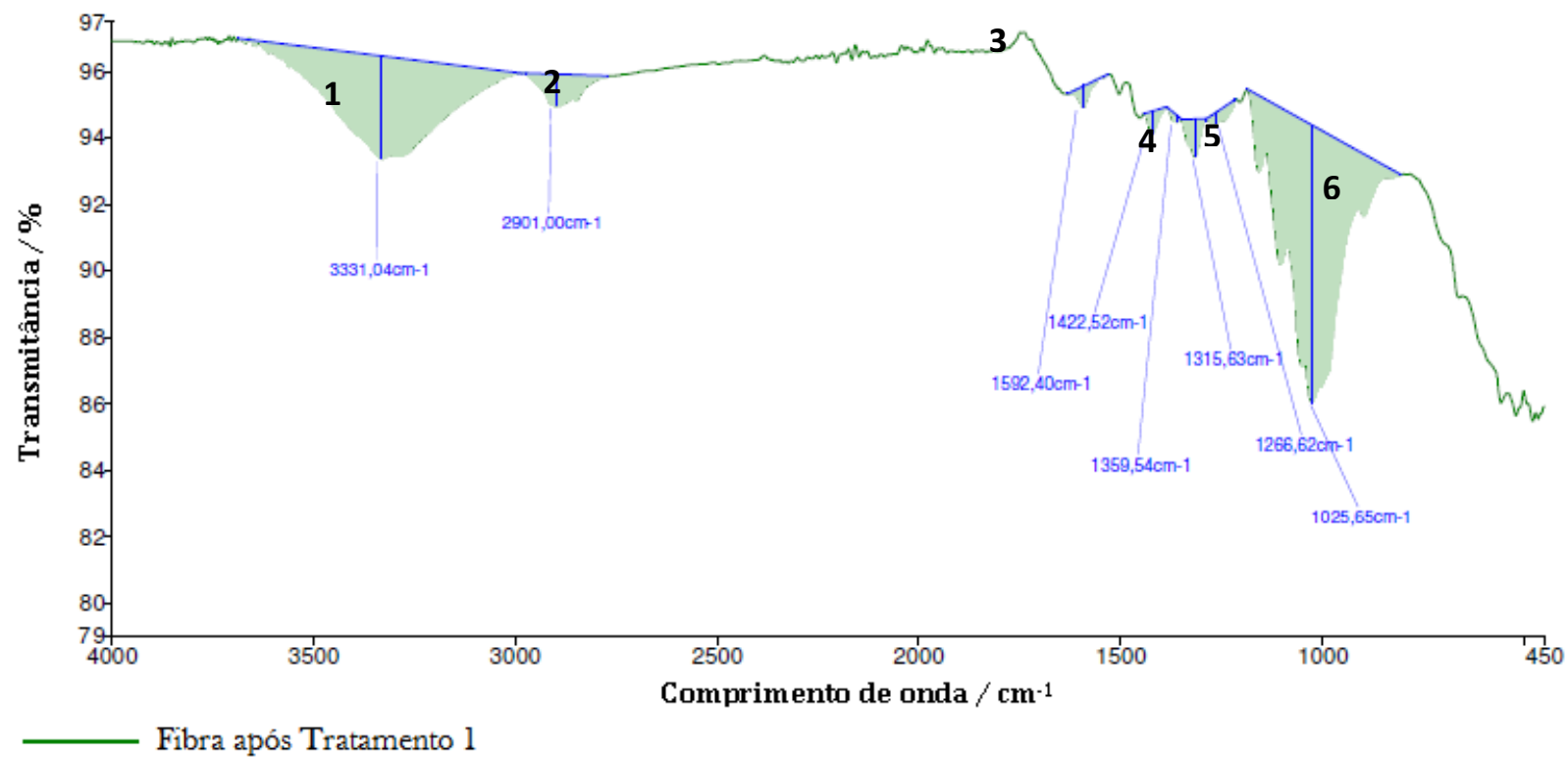


Figura A4.4 - Espectro de transmitância das fibras após o Tratamento 1.

Analisou-se a variação da intensidade das seis bandas identificadas nos espectros. Os resultados são apresentados na Tabela A4.2.

*Tabela A4.2 - Variação da intensidade de sinal entre os espectros das fibras sem tratamento e após o Tratamento 1.*

Bandas	Área: sem tratamento	Área: após o Tratamento 1	Variação da intensidade de sinal (%)
1	1358	950	143
2	122	96	127
3	52	-	-
4	18	4	448
5	126	19	671
6	1746	1318	132

Os espectros de transmitância das fibras após o Tratamento 2 e Tratamento 3 são apresentados nas Figuras A4.5 e A4.6, respectivamente. As áreas das bandas mais importantes dos espectros foram comparadas com as áreas das bandas do espectro das fibras após o Tratamento 1.

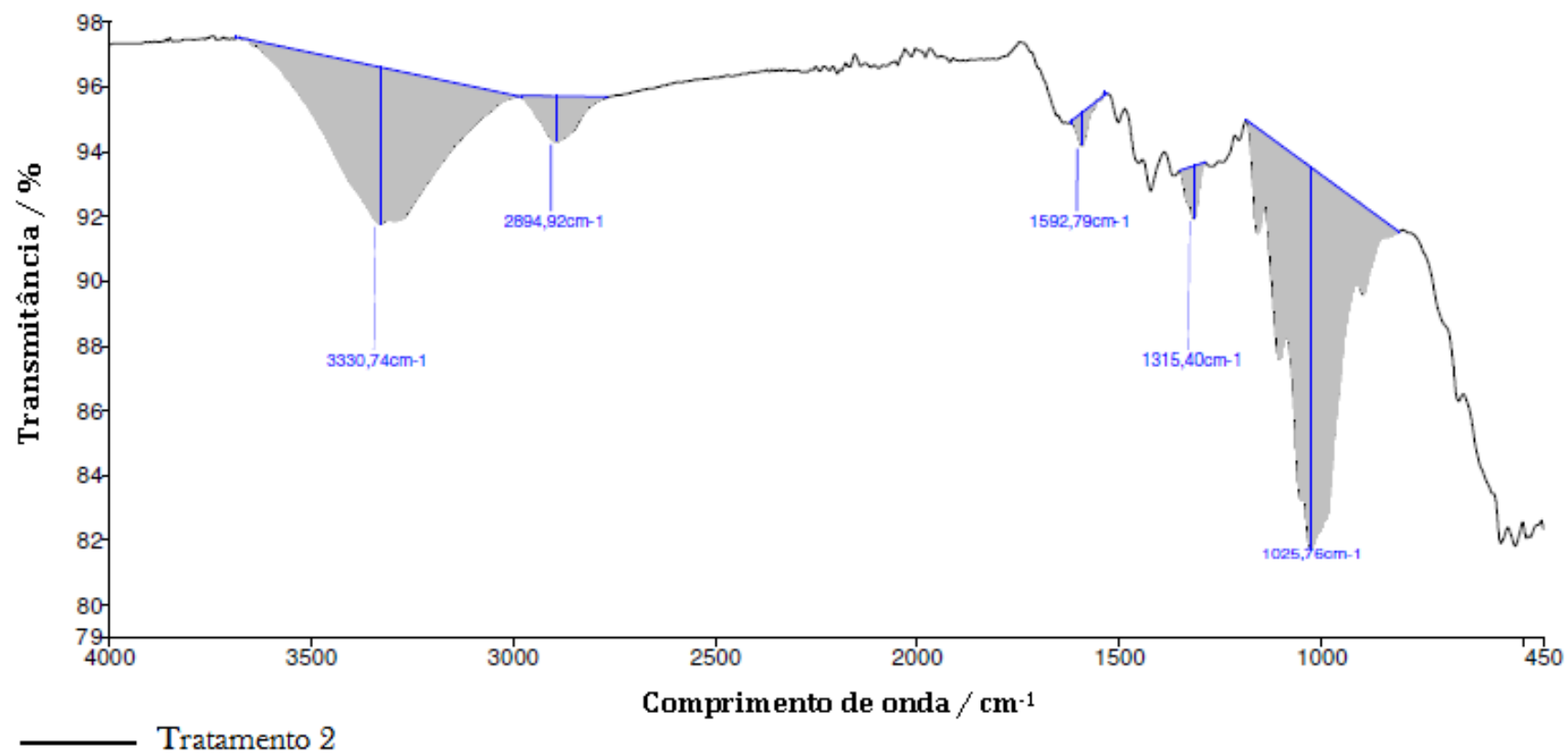


Figura A4.5 - Espectro de transmitância das fibras após o Tratamento 2.

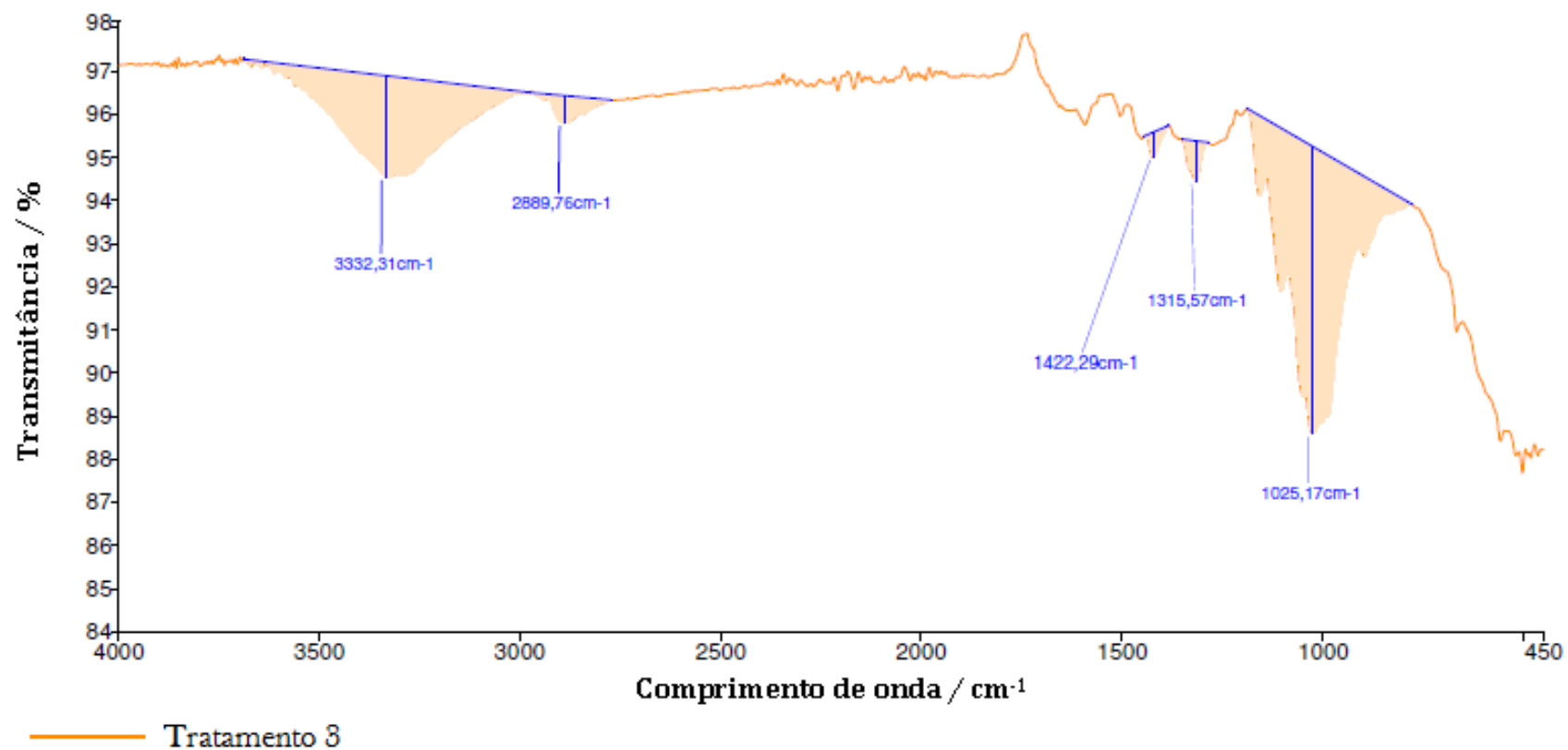


Figura A4.6 - Espectro de transmitância das fibras após o Tratamento 3.